

TESIS
MAESTRÍA EN CIENCIAS FÍSICAS

**TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA Y
EFECTO MEMORIA EN MATERIALES
MICRO Y NANOESRUCTURADOS**

Bch. Carlos A. Espinoza Torres

Dra. Adriana M. Condó
DIRECTOR

Bch. Carlos A. Espinoza Torres
MAESTRANDO

Instituto Balseiro
Comisión Nacional de Energía Atómica
Universidad Nacional de Cuyo
S.C. de Bariloche, Diciembre de 2007

*A Israel y María, mis padres.
A Ingrid, Fiorella, Ricardo,
Mitchel y Emanuel
mis hermanos.*

*Todo lo que una persona pueda imaginar,
otro podrá hacerlo realidad.*

*La ciencia se compone de errores, que a su vez,
son los pasos hacia la verdad.*

Julio Verne.

*En cada momento de nuestras vidas
tenemos un pie en el cuento de hadas
y otro en el abismo.*

Once Minutos, Paulo Coelho.

Resumen

En este trabajo se estudió las propiedades de memoria de forma y la microestructura de películas de Cu-Al-Ni. El estudio se realizó principalmente empleando microscopía electrónica de transmisión (TEM), aprovechando las técnicas de difracción, microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) y microanálisis a través de espectroscopía dispersiva en energía (EDS).

La fabricación de las películas se realizó a partir de aleaciones Cu-Al-Ni cuya composición de fabricación y posterior tratamiento térmico correspondía a la formación de la martensita 18R con temperatura de transformación cercana a temperatura ambiente.

Se evaluó el efecto memoria de forma en las películas, crecidas por sputtering, luego de ser sometidas a diferentes tratamientos térmicos, encontrándose resultados muy variables inclusive dentro de la misma película.

Se determinó la microestructura presente en las películas antes y después del tratamiento térmico, observándose un crecimiento de grano de 300nm aproximadamente luego del tratamiento térmico, y se identificó la coexistencia de la martensita 2H y 18R. Las fases beta (matriz) y gama también fueron identificadas.

Se observó una orientación preferencial de los granos, planos {110} de fase beta paralelos a la superficie, originada de los planos compactos de la estructura hexagonal presente en las películas crecidas por sputtering. Se confirmó el texturado mediante difracción de rayos X en películas con y sin tratamiento térmico.

Se calibró el sistema EDS del TEM para cuantificar la composición, mediante la técnica de Cliff-Lorimer, determinándose las constantes propias para el equipo y las muestras en estudio.

Se determinó la composición en las películas sin tratamiento térmico encontrándose diferencias de un 1wt%Al para zonas distintas en una misma película. Esta diferencia afecta significativamente la temperatura de transformación y las características del efecto memoria.

Se plantean hipótesis sobre el origen de las inhomogeneidades en la composición de las películas y sugerencias para mejorar este aspecto.

Abstract

In this work, the shape memory properties and microstructure of Cu-Al-Ni films were studied. Transmission electron microscopy (TEM) was the main experimental technique used to analyze the microstructure, by diffraction techniques, high-resolution electron microscopy (HRTEM) and microanalysis through energy dispersive spectroscopy (EDS).

The composition of the Cu-Al-Ni alloy and subsequent heat treatment of the films corresponded to the formation of 18R martensite with transformation temperature near room temperature.

The films were grown by sputtering, and the shape memory effect was tested after being subjected to various heat treatments, finding variable results even within the same film.

The microstructure present in the films before and after heat treatment was studied. After the heat treatment the grains were found to grow to around 300 nm and the coexistence of 2H and 18R martensite was identified. The beta phase (matrix) and eventually gamma phase were also identified.

There was a preferential orientation of the grains, with $(110)_\beta$ planes parallel to the surface, resulting from the compact hexagonal structure present in the films before the heat treatment. The texture was confirmed by X-ray diffraction in films with and without heat treatment.

The EDS system of the TEM was calibrated to quantify composition by the Cliff-Lorimer technique. The calibrated constants for the equipment and the samples were obtained.

The composition was determined in films without heat treatment where variations of 1wt% Al were found comparing different areas in the same film. This difference significantly affects the transformation temperature and the characteristics of the shape memory effect.

Some hypotheses about the origin of the inhomogeneities in the composition of the films are presented and suggestions to improve this aspect are discussed.

Índice General

Capítulo 1

Introducción.	1
1.1 Transformación Martensítica.	1
1.2 Efectos termomecánicos de la transformación termoelástica.	3
1.2.1 Efecto memoria de forma.	4
1.2.2 Superelasticidad.	5
1.2.3 Doble efecto memoria de forma.	6
1.3 Aleaciones con memoria de forma.	6
1.4 La transformación martensítica en CuAlNi.	7
1.5 Estructura de la martensita.	10
1.6 Aplicaciones de las aleaciones con memoria de forma.	12
1.7 Microactuadores.	14
1.8 Antecedentes.	16
1.9 Motivación.	17

Capítulo 2

Método Experimental.	18
2.1 Preparación de las aleaciones.	18
2.2 Preparación de los blancos de sputtering.	19
2.3 Crecimiento de las películas.	20
2.3.1 Sputtering.	20
2.3.2 Parámetros y características de crecimiento de las películas	21
2.4 Tratamiento térmico.	22
2.5 Microscopía electrónica de transmisión.	23
2.6 Preparación de muestras para TEM.	24
2.7 Microanálisis por espectroscopía de rayos X.	24
2.8 Difracción de rayos X.	25
2.9 Resistividad.	25

Capítulo 3

Efecto memoria y microestructura de películas con tratamiento térmico.	28
3.1 Efecto memoria.	28
3.2 Efectos del tratamiento térmico.	30
3.3 Microestructura.	32

3.3.1 Observación por microscopia electronica de Transmisión.	32
Muestra preparada por adelgazador iónico.	32
Muestra preparada por electropulido.	34
Muestra preparada por FIB.	38
3.3.2 Difracción de rayos X (XRD)	41
3.4 Discusión.	42

Capítulo 4

Microanálisis de películas sin tratamiento térmico. 44

4.1 Introducción.	44
4.1.1 Interacción de electrones con la materia.	44
4.1.2 Rayos X característicos.	45
4.2 Descripción de la técnica de EDS en el TEM.	47
4.2.1 Portamuestra y montaje.	51
4.2.2 Absorción.	53
4.2.3 Espesor.	54
4.2.4 Intensidades.	55
4.2.5 Toma de datos.	57
4.3 Calibración de la técnica de EDS en el TEM.	59
4.3.1 Calibración en energía.	59
4.3.2 Elección de portamuestras.	60
4.3.3 Calibración k_{AB} por medición experimental.	62
4.4 Método de medición de la composición.	67
4.4.1 Corrección de la intensidad de Aluminio por absorción.	67
4.4.2 Cálculo de la composición.	68
4.5 Resultados.	69
4.5.1 Muestras.	69
4.5.2 Representatividad de los datos.	70
4.5.3 Corrección por absorción.	71
4.5.4 Composición en el centro y el borde.	72
4.5.5 Temperatura de transformación Ms.	75
4.6 Discusión.	75
4.6.1 Efectos de absorción.	75
4.6.3 Causa de la variación la composición.	76

Conclusiones 77

Bibliografía

Capítulo 1

Introducción.

1.1 Transformación Martensítica.

La transformación martensítica (TM) es una transformación de fase de primer orden en el estado sólido, que no involucra cambio de composición, y se produce por medio de un movimiento cooperativo de átomos. Ocurre por una deformación homogénea de la red cristalina, donde átomos se desplazan distancias menores a las interatómicas. Este movimiento cooperativo produce un cambio de forma macroscópico, dando como resultado una nueva fase llamada martensita, esto no indica que los desplazamientos sean simultáneos sino que la transformación se propaga, gracias a una interfase altamente móvil.

La transformación martensítica al ser adifusiva, determina que la nueva fase mantenga la misma composición química, el orden atómico y los defectos de la estructura matriz (Austenita). Al ser una transformación de primer orden tiene cambios de entalpía y entropía entre la fase matriz y la martensita asociada a la transformación [1].

Para que se produzca una transformación y se considere martensítica debe cumplirse las siguientes condiciones:

- Debe producir una deformación en la red que de lugar a un cambio macroscópico de forma.
- El cambio de estructura se debe realizar mediante un movimiento coordinado de átomos, sin difusión.

- La energía de la deformación debe dominar la cinética y la morfología de la transformación.

Esta transformación puede ser caracterizada midiendo diferentes propiedades que cambian en función de la temperatura y que nos dan información sobre las temperaturas de transformación a la que ocurre el cambio de austenita en martensita y viceversa. En la figura 1.1 podemos observar de manera esquemática el cambio de la resistencia eléctrica, de longitud o de volumen frente al cambio de temperatura en una aleación que transforma martensíticamente.

La transformación martensítica comienza con una temperatura llamada M_s (*martensite start*) y culmina a una temperatura llamada M_f (*martensite finish*). Si el material en fase martensítica luego es calentado, comienza la retransformación a la fase β a una temperatura llamada A_s (*austenite start*), mediante un mecanismo donde se revierten los procesos cristalográficos que sucedieron durante la transformación. Finalmente se recupera la austenita β original a una temperatura A_f [1].

La transformación martensítica también puede ser inducida por tensiones externas. Si la temperatura está muy por encima de M_s , una tensión mecánica, mucho menor que la tensión de fluencia para la deformación plástica, puede producir deformaciones considerables [3].

Se dice que la transformación martensítica es termoelástica cuando al enfriar avanza por el crecimiento y la aparición de nuevas placas, y al calentar retrocede por la desaparición de algunas placas y el encogimiento de otras. La interface se mantiene móvil avanzando a medida que la transformación progresa y retrocede al recalentar. Como la deformación origina tensiones que deforman elásticamente la matriz, la energía elástica acumulada actuará a favor de la retransformación.

La fase matriz (austenita) y martensita coexisten separadas por una interfaz definida, que es un plano común a ambas estructuras, llamada plano de hábito (PH). Este plano se caracteriza por ser un plano invariante y móvil que permite el crecimiento de la estructura martensítica en la fase matriz.

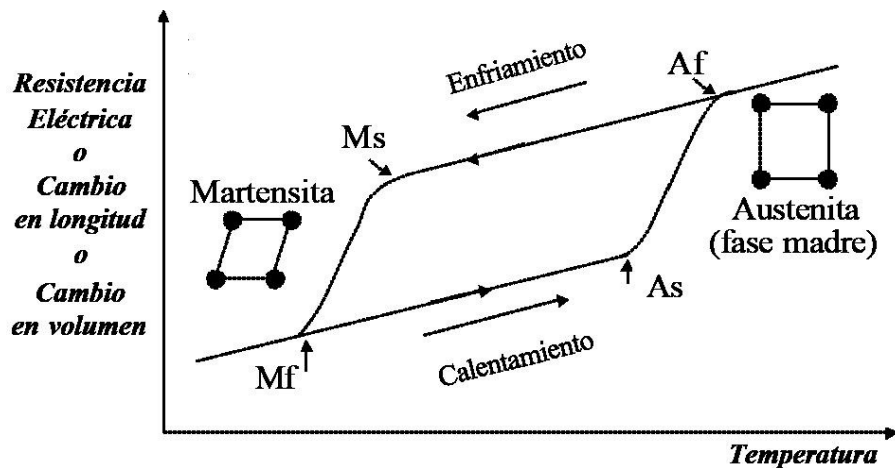


Figura 1.1 Cambio de las propiedades en función de la temperatura en una transformación martensítica de una aleación, indicándose las temperaturas características [2].

1.2 Efectos termomecánicos de la transformación termoelástica.

Las transformaciones martensíticas termoelásticas, presentan histéresis del orden de la decena de grados, un cambio de volumen muy pequeño y una elevada cizalladura producida en el material. La transformación se desarrolla mientras la temperatura disminuye. Si el enfriamiento se detiene, manteniéndose la temperatura constante, el proceso de transformación se interrumpe. De manera análoga, la transformación inversa sólo avanza mientras existe calentamiento. Se dice que la transformación es atérmica por el hecho de que sea sólo función de la temperatura a la que la aleación se enfría o calienta, y resulte independiente del tiempo. La fuerza impulsora en estas aleaciones es muy pequeña, la interfase es muy móvil bajo calentamiento y/o enfriamiento y la transformación es reversible en el sentido de que la martensita vuelve a la fase matriz en la orientación original [4].

Debido a la presencia de la transformación martensítica termoelásticas, estos materiales presentan un comportamiento termomecánico muy diferente al resto de los materiales conocidos. Esto ha despertado un gran interés desde el punto de vista científico así como por su aplicación tecnológica. Estos comportamientos con

características muy peculiares, como el efecto memoria de forma, superelasticidad, doble memoria de forma, efecto pseudoelástico, entre otras.

1.2.1 Efecto memoria de forma.

El efecto memoria de forma es la capacidad que tiene un material para recuperar su forma original mediante un simple calentamiento después de deformarse mediante un esfuerzo aplicado (aparentemente de manera plástica), debido a la existencia de una transformación martensítica.

El efecto se puede explicar de la siguiente manera. En primer lugar el material se enfría sin esfuerzo, partiendo desde una temperatura superior A_f , hasta una temperatura inferior M_f . En este paso se produce la transformación directa (de austenita a martensita) y la martensita se forma de una manera autoacomodada para minimizar la energía del sistema, de manera que la forma macroscópica del material no cambia.

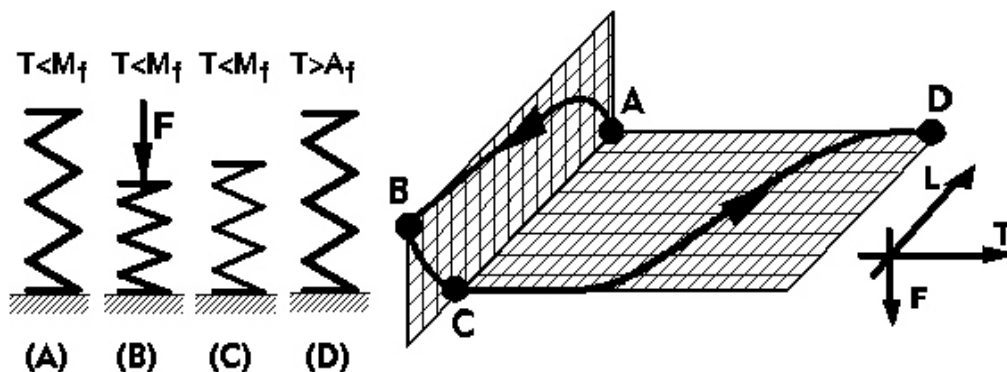


Figura 1.2 Efecto memoria de forma, de (A) a (B) el material es deformado a una temperatura $T < M_f$. De (B) a (C) el material es descargado manteniendo la misma temperatura. De (C) a (D) el material recupera su forma original al ser calentado a una temperatura $T > A_f$ [5].

Posteriormente se aplica un esfuerzo creciente de manera que la aleación se deforma, de (A) a (B) en la figura 1.2. Esta deformación resulta de la parte elástica de la martensita, así como de la reorientación de las variantes formadas durante el enfriamiento, las cuales se mueven con facilidad, de manera que se acomodan al esfuerzo aplicado. Si el esfuerzo se aplica con la intensidad y dirección adecuada se

puede incluso llegar a conseguir una martensita monovariante. En este punto cabe destacar que si el esfuerzo es muy grande se puede introducir deformación plástica u otro tipo de efectos que hagan que el proceso no sea totalmente reversible.

A continuación el esfuerzo se relaja conservándose una deformación residual, de (B) a (C) en la figura 1.2. Finalmente la aleación recupera su forma original mediante la elevación de la temperatura por encima de A_f . La deformación residual desaparece a través de la transformación inversa a austenita de una forma reversible, de (C) a (D) en la figura 1.2.

1.2.2 Superelasticidad.

Es posible inducir la transformación martensítica por esfuerzo cuando el material está en austenita, a una temperatura mayor que A_f . Aunque el mecanismo de la deformación es también la transformación martensítica termoelástica, habitualmente se consiguen deformaciones macroscópicamente apreciables mediante este proceso, ya que las variantes de martensita inducidas preferencialmente son aquellas que deforman el material en la dirección más favorable a la del esfuerzo externo aplicado. Al aplicar este esfuerzo el material, inicialmente en austenita, se deforma elásticamente hasta llegar a valor a partir del cual se inicia la transformación.

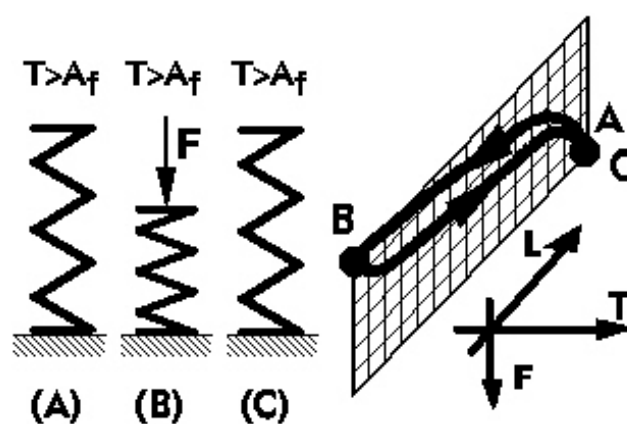


Figura 1.3 Efecto pseudoelástico. De (A) a (B) la muestra puede ser deformada a temperatura $T > A_f$. De (B) a (C) la muestra recupera la forma original al descargar [5].

El esfuerzo realiza el aporte energético suficiente como para que la transformación tenga lugar a temperaturas por encima de la M_s de la transformación inducida por temperatura. Cuando se retira el esfuerzo externo, de (B) a (C) en la Fig. 1.3, tiene lugar la transformación inversa, existiendo también histéresis. Este efecto se define como superelasticidad. A pesar de que la transformación es inducida de manera mecánica, la temperatura juega un papel muy importante.

1.2.3 Doble efecto memoria de forma.

Éste es un efecto que se consigue mediante un proceso de educación o entrenamiento en el que material no sólo recuerda la forma en el estado austenítico, sino también la que tenía en el martensítico, la cual comienza a adoptar por debajo de M_s hasta M_f . La deformación de la muestra (o parte de ella) se consigue de manera espontánea en el enfriamiento, y la recuperación de la forma inicial, al igual que en el caso anterior, se realiza mediante el calentamiento. Hay varios procedimientos para conseguir la educación de las muestras, que involucran o no difusión atómica.

1.3 Aleaciones con Memoria de forma.

Se han identificado muchas aleaciones que presentan el efecto memoria de forma (SMA). Podemos observar las características principales de las aleaciones más conocidas en la tabla 1.1. Es de notar las características similares tanto en el rango de temperatura de transformación como en la histéresis de transformación que presentan las aleaciones de CuAlNi comparada con las de NiTi.

En la actualidad las aleaciones con memoria de forma comerciales son las de NiTi y en menor proporción las de base Cu, debido a muchas razones, una de ellas la mayor capacidad de memoria de las aleaciones NiTi, alcanzando un 8% mientras que en las de base cobre se alcanza entre 4 y 5% en policristales; son más estables térmicamente; excelente resistencia a la corrosión comparadas con las del cobre; mayor resistividad eléctrica, además pueden ser extruidas con mayor facilidad y un amplio rango de temperaturas de transformación. Otra de las ventajas es que las aleaciones NiTi tienen mejor biocompatibilidad que las aleaciones base cobre. Debido a la estructura

intergranular de estas aleaciones (CuZnAl y CuAlNi) pueden sufrir fallos intergranulares, siendo las aleaciones de NiTi las que mejor comportamiento presentan en este aspecto [6]. Sin embargo las aleaciones NiTi tienen el inconveniente de ser mucho más caras, difíciles de fabricar y maquinar, además presentan una evolución mayor de las tensiones de transformación con los ciclos.

<i>Aleación</i>	<i>Composición</i>	<i>Rango de temperaturas (°C)</i>	<i>Histéresis (°C)</i>
Ag-Cd	44/49 at %Cd	-190 a -50	15
Au-Cd	46,5/50 at % Cd	30 a 100	15
Cu-Al-Ni	14/14,5 at %Al; 3/4,5 wt% Ni	-140 a 100	35
Cu-Sn	15 at % Sn	-120 a 30	
Cu-Zn	38,5/41,5 wt % Zn	-180 a -10	10
In-Ti	18/23 at % Ti	60 a 100	4
Ni-Al	36/38 at % Ni	-180 a 100	10
Ni-Ti	49/51 at % Ni	-50 a 110	30
Fe-Pt	25 at % Pt	-130	4
Mn-Cu	5/35 at % Cu	-250 a 180	24
Fe-Mn-Si	32 wt%Mn; 6 wt% Si	-200 a 150	100

Tabla 1.1 Composición química y características de algunas aleaciones con memoria de forma [2].

1.4 La transformación martensítica en CuAlNi.

Las aleaciones de CuAlNi presentan a alta temperatura la fase β desordenada (figura 1.4) con estructura bcc en composiciones cercanas a Cu-14Al-6Ni (% en peso). Si un material con esta composición es enfriado rápidamente, esta fase β puede ser retenida a temperatura ambiente en forma metaestable. Durante el proceso de enfriamiento, el material sufre dos ordenamientos de la red cristalina.

El primer ordenamiento, denominado B2, implica un ordenamiento a primeros vecinos. A más bajas temperaturas se produce un ordenamiento a segundos vecinos del tipo DO₃ [8]. La figura 1.5 muestra ocho celdas bcc. La probabilidad de ocupación del átomo i (i =Cu, Al, Ni) en el sitio de la red j (j =I-IV) puede expresarse como P_i^j . Para la fase β desordenada tenemos que:

$$P_i^I = P_i^{II} = P_i^{III} = P_i^{IV}$$

Para el caso del ordenamiento B2 se cumple:

$$P_i^I = P_i^{II} \neq P_i^{III} = P_i^{IV}$$

Y para el ordenamiento DO₃ [8,9]

$$P_i^I = P_i^{II} = P_i^{III} \neq P_i^{IV}$$

La composición de las aleaciones de CuAlNi estudiadas es cercana a la del Cu₃Al, cuya estructura en fase β sería DO₃, Al en sitios III y Cu en sitios I, II y IV. Pero debido a la no estequiometría de la aleación los átomos extras de Al ocupan los sitios IV y los átomos de Ni ocupan los sitios I y II. El Cu balancea los sitios I, II y IV [8,9].

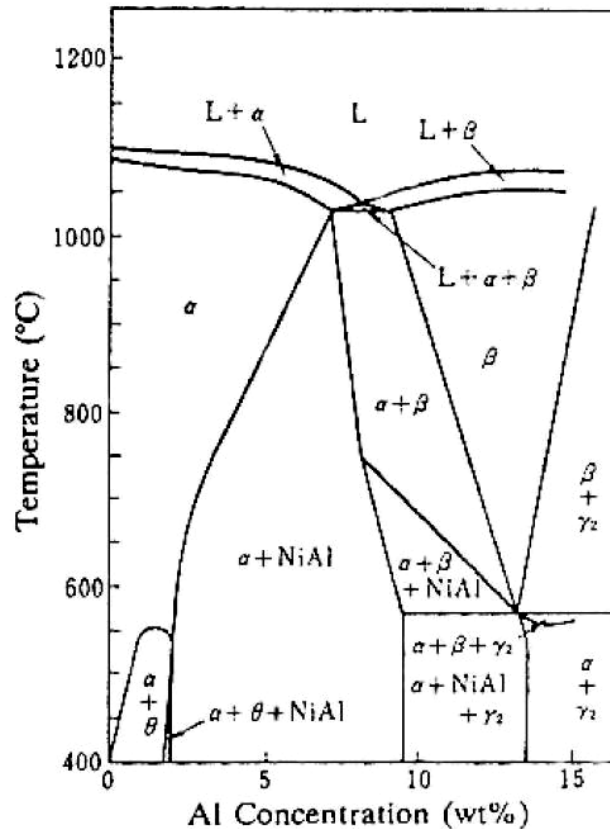


Figura 1.4 Diagrama de fases CuAlNi al 3% peso de Ni [7].

Se realizan templados para retener la fase β con un ordenamiento a segundos vecinos y para evitar la precipitación de otras fases. Si esta fase β , retenida metaestablemente a temperatura ambiente luego es enfriada, sufre una transformación martensítica. La relación cristalográfica entre la fase matriz y martensita permite que a

partir de un monocristal de β se formen 24 variantes de martensita, con planos de hábito cercanos a los planos del tipo $\{110\}_\beta$.

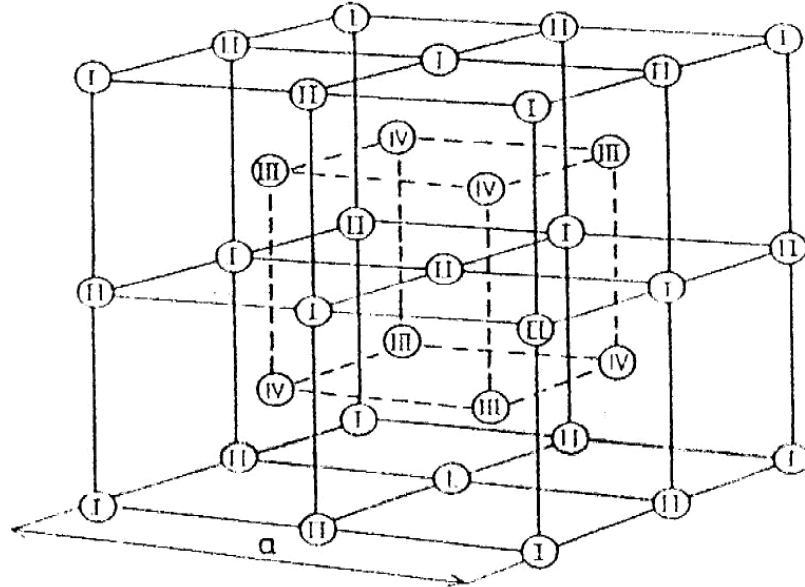


Figura 1.5 Celdas bcc y representación del tipo de sitio [3].

También se ha realizado estudios de la variación de las temperaturas y características de la transformación martensítica en aleaciones CuAlNi con memoria de forma en función de la concentración. Para un amplio rango de concentraciones de interés tecnológico se encontró una relación empírica (ecuación 1.1) entre la concentración del elemento de la aleación y la temperatura de la transformación martensítica [10].

$$M_s [^{\circ}\text{C}] = 2433 - 169.9 C_{\text{Al}} - 19.1 C_{\text{Ni}} (\text{wt}\%) \quad (1.1)$$

La temperatura de transformación depende en gran medida de la concentración, en especial con el contenido de aluminio. Sin embargo, la temperatura de transformación depende también de varios factores microestructurales como el orden y el estado interno de tensiones. La fórmula 1.1 corresponde a un material monocristalino templado en agua a 0°C .

1.5 Estructura de la martensita.

La estructura compacta de la martensita en aleaciones base Cu se puede describir mediante el apilamiento de planos compactos A, B y C. Dichos planos compactos también llamados planos basales [11], se originan en planos del tipo $\{110\}_\beta$. La notación surge según la posición relativa entre ellos, en un sistema de referencia ortonormal. Los plano B con respecto a los planos A están desplazados $a/3$ en la dirección positiva de X y los planos C $2a/3$ en la misma dirección, donde a, b y c son los parámetros de red de la martensita, como se muestra en la figura 1.6.

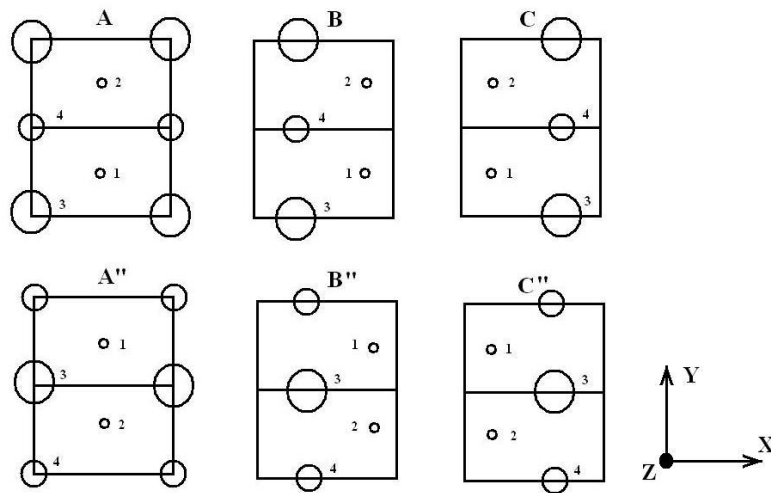


Figura 1.6 Planos compactos o basales con diferentes configuraciones atómicas. Los planos primados están desplazados un vector $(0, (1/2)b, 0)$ respecto de los planos sin primar. Cada sitio puede ser ocupado por diferentes elementos de acuerdo a la probabilidad de ocupación [12]. Los sitios 1-4 provienen de los sitios I-IV de la fase β , indicados en la figura 1.5.

El apilamiento de los planos basales bajo ciertas secuencias forman las siguientes estructuras martensíticas:

$$2H: AB''$$

$$18R: AB''CB''CA''CA''BA''BC''BC''AC''AB''$$

De esta manera, la notación 18R y 2H (figura 1.7) indica que se trata de apilamientos con período 18 y con período 2 de simetría ortorrómbica.

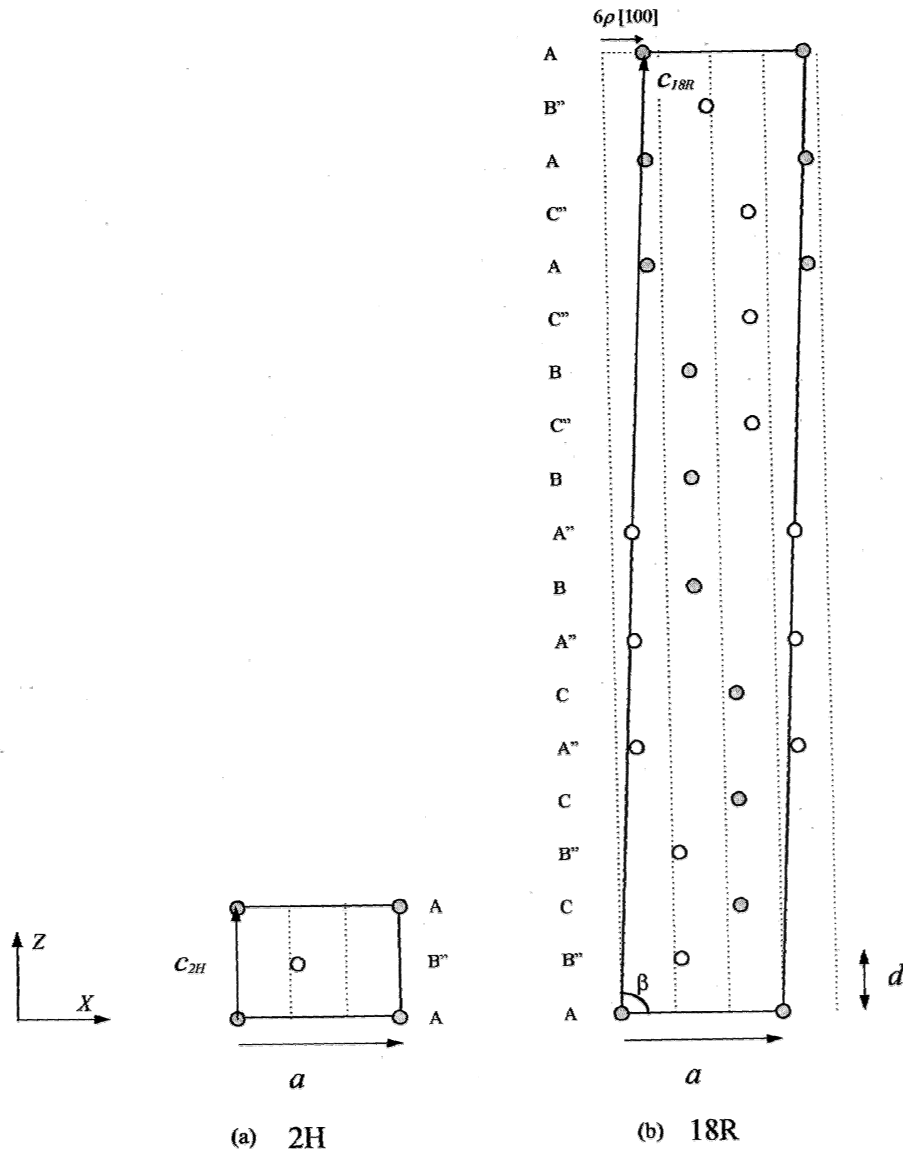


Figura 1.7 Apilamientos de planos basales que dan origen a las celdas (a)2H y (b)18R [11].

Cuando se tiene en cuenta el ordenamiento de los átomos en el plano basal, existe una distorsión producto de la diferencia de tamaños atómicos. Esta distorsión hace que la estructura 18R se convierta en monoclinica, sin embargo la simetría de la estructura 2H no se encuentra afectada por esta distorsión.

De acuerdo a la cristalografía de la transformación martensítica, los planos basales de la martensita provienen de planos $\{110\}$ de la fase beta. Otras correspondencias cristalográficas entre ambas fases, que serán útiles al analizar los resultados, se muestran en la tabla 1.2.

Martensita	Fase β
$[210]_{18R}, [210]_{2H}$	$\langle 111 \rangle$
$[100]_{18R}, [100]_{2H}$ $[111]_{2H}, [001]_{2H}$	$\langle 110 \rangle$
$[101]_{2H}$	$\langle 100 \rangle$
$(001)_{2H}, (001)_{18R}$	$\{110\}$

Tabla 1.2 Correspondencias cristalográficas entre la fase β y las martensitas 18R y 2H.

1.6 Aplicaciones de las aleaciones con memoria de forma.

El efecto memoria de forma puede ser usado para generar movimiento o fuerza, mientras que la superelasticidad puede almacenar energía de deformación.

Se puede aplicar el efecto utilizando la recuperación libre del componente, es decir, a temperatura ambiente y estando en martensita deformamos el componente y calentamos, aprovechando su recuperación de forma. Esto se puede emplear, por ejemplo, en acoplamientos. Otra manera de utilizar el efecto memoria es fijar el componente estirado antes de calentar y estaremos impidiendo la recuperación de la forma produciendo fuerza en el calentamiento, que podría generar desplazamiento frente a una fuerza opositora, es decir produciría trabajo. Si el componente tiene el efecto doble memoria, en el enfriamiento se recuperara la forma original, pudiendo reiniciarse el ciclo [2].

Uno de los problemas de las aleaciones con memoria de forma es que su comportamiento tan característico hace pensar que puede ser utilizado en multitud de aplicaciones, no siendo así, pues tiene limitaciones en su uso y precio. Actualmente la mayoría de aplicaciones se centran en el campo superelástico donde no se requiere tanta precisión en las temperaturas de transformación como en el efecto memoria de forma, correspondiente al caso de los actuadores.

El primer éxito de aplicación utilizó el efecto de la recuperación impedida para usos de uniones y cierres. La casa Raychem Corp. desarrolló uniones de tubos para aplicaciones aéreas y marinas, bajo un concepto simple: se mecaniza un acoplamiento

con un diámetro 3% menor que el diámetro del tubo al que será unido. Se enfría hasta el estado martensítico, se expande radialmente un 8% y ya colocado, se calienta hasta el contacto, desarrollando una enorme fuerza de unión. Las uniones fueron fabricadas con aleaciones de NiTiNb que poseyendo un gran ancho de histéresis pueden ser almacenados a temperatura ambiente y calentados a 150°C para la instalación. Estas uniones permanecen inalterables aún en enfriamiento por debajo de -20°C. Las ventajas de estos acoplamientos son su ligereza, la facilidad de instalación aún en zonas no accesibles, la fiabilidad, sus buenas propiedades a impactos, vibraciones y ciclos térmicos. Como grandes inconvenientes está el alto costo, la temperatura de operación limitada y la cantidad de movimiento permitido es limitada. Estas aleaciones de ancha histéresis se usan también en forma de anillos para terminales de conectores y fijación de componentes en determinadas posiciones [13].

En aplicaciones como actuadores su función consiste en un cambio de forma al cambiar de temperatura. Este cambio de temperatura puede ser causado por cambio en la temperatura ambiente o calentado eléctricamente [14]. En el primer caso, actúa como sensor y actuador térmico, mientras que en el segundo caso es sólo actuador eléctrico. Ambos actuadores combinan gran movimiento, pequeñas dimensiones y relativas altas fuerzas, por lo tanto generan mucho trabajo. El más usual consiste en una única pieza de aleación con efecto memoria en forma de alambre o muelle. Pese a que originalmente se supuso la aplicación más importante de estas aleaciones, no ha sido la más exitosa desde el punto de vista técnico ni económico, debido a las insuficiencias técnicas y al coste. El diseño requiere usualmente: temperatura de transformación al calentar, temperatura de reinicio (histéresis), fuerza (tensión), desplazamiento (deformación), estabilidad cíclica (fatiga), tiempo de respuesta al calentar y enfriar, dimensiones, tolerancias de sobre tensión y sobre temperatura, entre los requerimientos principales.

Los actuadores eléctricos han intentado sustituir a motores eléctricos y senoidales. Controlando la potencia durante la actuación eléctrica, pueden mantenerse posiciones específicas o niveles de fuerza específicos. Se han usado en válvulas y, últimamente para atenuar ruidos en estructuras y control de vibraciones [15]. Las mayores limitaciones son la temperatura de transformación y la falta de control en el tiempo de enfriado. Para trabajar adecuadamente, se necesita que M_f sea mucho más

alta que la temperatura operativa. Los actuadores que más se han comercializado con éxito tienen una M_f de 70°C.

Donde las aplicaciones están resultando revolucionarias es en el campo de la biomedicina [16]. Se están aplicando en el campo de guiados de alambres en cirugía por su flexibilidad y torsionalidad, en stents auto-expandibles, así como en técnicas quirúrgicas, en herramientas de cirugía, como también en alambres dentales, aprovechando que generan una fuerza relativamente constante en la descarga en un rango amplio de deformación.

A pesar de que las aplicaciones puedan parecer extensas, existen muchas limitaciones que hacen que sea necesario profundizar en el diseño y modelado de las aleaciones con memoria de forma. La mayoría de las aplicaciones explicadas se han desarrollado por métodos experimentales (prueba y error), o aplicando principios de funcionamiento sin muchas innovaciones en el diseño original, como en el caso de los microactuadores, debido principalmente a la limitación económica en el coste del material como en el diseño de componentes de formas más complejas. Además de todo esto, el campo de las aleaciones con memoria de forma está básicamente centrado a especialistas en el tema, siendo prácticamente imposible la utilización con éxito de las mismas para personas que no conocen en profundidad estas aleaciones.

1.7 Microactuadores.

Su aplicación como microactuadores térmicos en mecanismos de actuación tienen grandes ventajas: no requieren otro elemento más que él mismo, gran versatilidad en diseño a tracción, compresión o flexión, son silenciosos, limpios, con posibilidad de trabajar en ambientes inflamables y la razón trabajo/volumen es relativamente alto. Si embargo, la eficiencia energética es baja, esta limitado por restricciones de enfriamiento y calentamiento, pueden sufrir degradación y fatiga. Una de las aplicaciones donde se han usado como microactuadores térmicos es en válvulas termostáticas [2].

Una desventaja de los actuadores en macroescala de aleaciones con memoria de forma es que tienen típicamente un tiempo de reacción algo lento en usos cíclicos. Esto

es causado por el hecho de que el actuador es controlado por temperatura. Particularmente el tiempo de enfriamiento limita la reacción dinámica, a menos que se utilicen técnicas que aceleren la convección. Sin embargo, al reducir a la microescala el tiempo de enfriamiento disminuye rápidamente porque el cociente de superficie/volumen y coeficiente de la convección aumenta. Por lo tanto, muchos usos futuros de los actuadores o microactuadores de aleaciones con memoria de forma son optimistas [17].

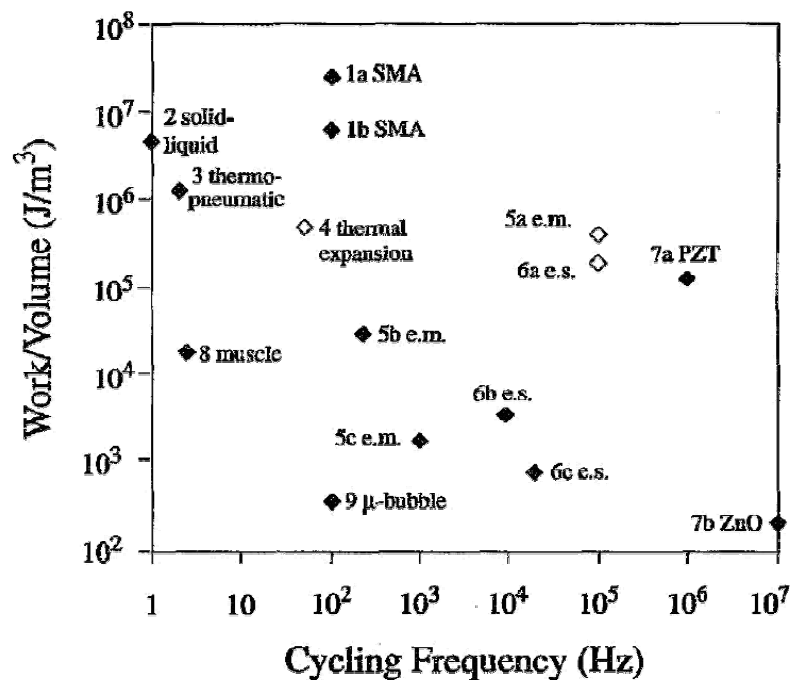


Figura 1.8 Trabajo por volumen contra la frecuencia de ciclado para los varios microactuadores. Los valores ideales, indicados con los diamantes sin llenar, representan la energía disponible para la impulsión. Otros valores (diamantes llenados) se basan en datos reales del microactuador. 1. Películas NiTi SMA, 2. Transformación de fase sólido-líquido, 3. Thermopneumatic, 4. Expansión térmica, 5. Electromagnético, 6. Electrostática, 7. Piezoeléctricos, 8. Músculos, 9. Microburbujas [17].

Se ha hecho un estudio comparativo [17] de diferentes actuadores a escala micrométrica y milimétrica, encontrándose que las aleaciones con memoria de forma superan a los otros mecanismos de actuación en términos de producción de trabajo/volumen (ver Figura 1.8.) y siendo capaces de trabajar a frecuencias relativamente altas (100Hz). Otra de las ventajas es que la deposición, tratamiento

térmico y modelado de las películas delgadas SMA son compatibles con los procesos de micromecanizados, lo que permite producir microdispositivos basados en SMA sobre silicio.

1.8 Antecedentes

Un número cada vez mayor de estudios se han realizado sobre el comportamiento de TiNi basados en películas delgadas, [17-25]. Varios aspectos han sido considerados, como los procedimientos de fabricación [18,19,21,23,24], caracterización de la microestructura y propiedades de la memoria de forma [18,20,21,22,24] o modificación por irradiación [25].

Otros trabajos se dedicaron a otras aleaciones con memoria de forma. Así, por ejemplo, películas SMA delgadas ferromagnéticas como FePd [26] o NiMnGa [27,28] se investigaron. La fabricación de películas delgadas de CuAlNi SMA también ha sido objeto de estudio [29]. En comparación con NiTi, las aleaciones en base Cu, tienen la ventaja de una menor histéresis en la transformación-retransformación [30]. Se han producido películas delgadas de aleaciones de CuAlNi mediante magnetron sputtering PVD crecidas sobre vidrio [29] y magnetron sputtering DC crecidas sobre silicio monocristalino [31].

Se encontró que la estructura presente en las películas sin tratamiento térmico corresponde a dos fases, una hexagonal y otra BCC con un tamaño de grano menor a 100nm. Además, los granos muestran una orientación preferencial normal a la superficie que corresponde a $[001]_{\text{hex}}$ y $[111]_{\text{BCC}}$, según estudios por XRD y TEM [31].

Observaciones de la microestructura en muestras con tratamiento térmico de 1073K durante 3600s [29,31] indicaron la presencia de la fase 18R. Además se reportó el efecto memoria con temperatura de transformación $A_S=338\text{K}$ $A_F=359\text{K}$ [31] y $A_S=420\text{K}$ $A_F=440\text{K}$ [29].

Se han reportado los parámetros de red de las diferentes estructuras. Para la fase β $a=0.5836\text{nm}$ [32]. Para la martensita 2H ortorrómbica $a=0.43896\text{nm}$, $b=0.53424\text{nm}$ y

$c=0.42244\text{nm}$ corresponde a Cu-27.14 %at Al - 3.64 %at Ni [33]. Para la martensita 18R monoclnica $a=0.4382\text{nm}$, $b=0.5356\text{nm}$, $c=3.80\text{nm}$ en aleaciones similares en composicin [32]. Y para films sin tratamiento trmico se han reportado los siguientes parmetros de red, en las estructura BCC y hexagonal que no presentan ordenamiento atmico. En la estructura BCC $a=(0.298 \pm 0.002)\text{ nm}$, 2.1 % mayor que en bulk. En la estructura hexagonal $a=(0.45\pm0.02)\text{nm}$, $b=(0.52\pm0.02)\text{nm}$, $c=(0.422\pm0.002)\text{nm}$, $(c/a)=1.62$ [31].

1.9 Motivacin

Debido a la escasa literatura en relacin a trabajos que involucren pelculas delgadas de aleaciones SMA de Cu-Al-Ni se decidi llevar a cabo un estudio para caracterizar detalladamente los mismos. Tomando como base un estudio previo de la microestructura en aleaciones de Cu-Al-Ni crecidas por magnetron sputtering [31] y sabiendo que es necesario un tratamiento trmico para obtener las propiedades de memoria de forma, result de inters estudiar con ms detalle las propiedades de las pelculas de Cu-Al-Ni luego de los tratamientos trmicos. Con ese objetivo, se probaron diferentes tratamientos trmicos y el efecto memoria resultante. La microestructura de las pelculas fue analizada principalmente por microscopía electrnica de transmisin (TEM).

Capítulo 2

Método Experimental.

2.1 Preparación de las aleaciones.

Las aleaciones ternarias de CuAlNi se obtuvieron a partir de elementos puros Cu (Aldrich) 99.999%, Ni 99.99% y Al 99.999%. Estos metales fueron cortados y se les realizó un ataque químico para remover la capa de óxido, seguido de un lavado en agua y posterior secado. Luego fueron pesados para incorporar la cantidad necesaria de cada elemento para la obtención de 25g o 50 g de aleación.

La obtención de las aleaciones de CuAlNi se realiza en dos etapas, debido a la diferencia entre las temperaturas de fusión de los tres elementos, 1723 K para el Ni, 1356 K para el Cu y 933 K para el Al. La primera etapa consiste en la preparación de la aleación primaria de Cu-Ni, para lo cual estos elementos fueron fundidos en un horno de arco.

Una vez obtenida esta aleación primaria, se agrega la cantidad correspondiente de Al, y se encapsulan en una ampolla cilíndrica de cuarzo. Se realiza vacío a la ampolla mediante bomba mecánica, y se la purga con argón. Luego se funde en un horno resistivo a una temperatura aproximada de 1373 K y luego es templada en agua a temperatura ambiente.

Se prepararon tres aleaciones cuyas composiciones se muestran en la tabla 2.1, obteniéndose 50 gr. de la aleación 3 y 25 gr. de la aleación 1 y 2, aproximadamente.

wt%	Cu	Al	Ni	Ms(°C)
Aleación 1	80.95	13.55	5.5	26
Aleación 2	80.35	13.65	6.0	0
Aleación 3	80.15	13.85	6.0	-35

Tabla 2.1 Composición de las aleaciones.

2.2 Preparación de los blancos de sputtering.

La composición de las aleaciones, y posteriormente de los blancos de donde se crecieron las películas, se eligieron teniendo en cuenta su influencia en la temperatura de transformación martensítica [10]. En la figura 2.1 se muestran las martensitas inducidas luego del tratamiento térmico en función de la composición, las líneas Ms de 0°C y 100°C, y también se indican las composiciones de los blancos 1 y 2 a utilizar.

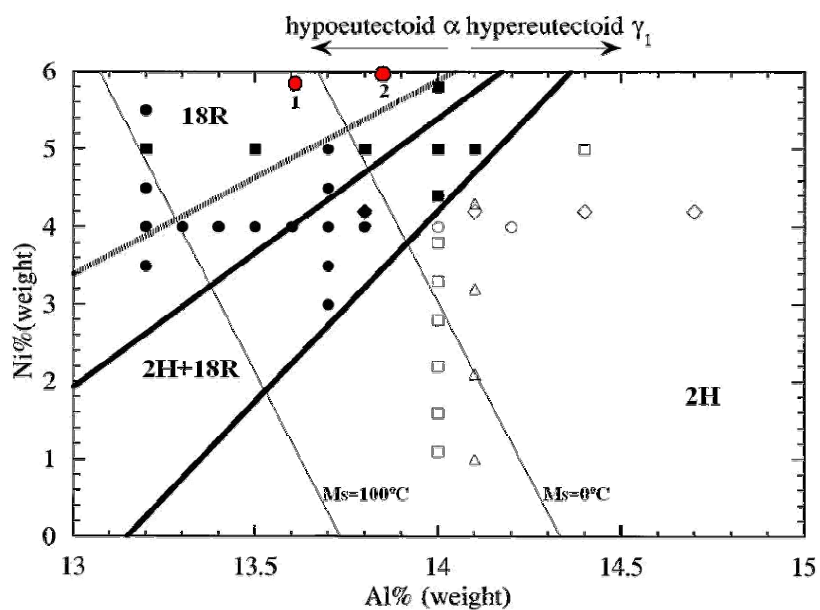


Figura 2.1 Diagrama del tipo de martensita inducida térmicamente en función de la concentración de aluminio y níquel. La línea discontinua es la concentración de la eutectoide [10]. Se señalan la composiciones de los blancos 1 y 2 con los que se trabajaron.

A partir de las aleaciones se fabricaron los blancos para el crecimiento de las películas por sputtering. El blanco 1 se fabricó refundiendo en un horno inductivo la aleación 2 y la mitad de la aleación 1 dando una composición intermedia entre ambas

aleaciones. El blanco 2 se fabricó a partir de la aleación 3. Ambos blancos fueron encapsulados en cuarzo de 4mm de diámetro.

Los blancos fueron torneados a un diámetro de 38mm y espesor de 3mm, obteniéndose 25 gr. en ambos blancos aproximadamente.

wt%	Cu	Al	Ni	Ms(°C)
Blanco 1	80.55	13.62	5.83	8
Blanco 2	80.15	13.85	6.0	-35

Tabla 2.2 Composición de los blancos para sputtering.

2.3 Crecimiento de las películas.

2.3.1 Sputtering.

El proceso de sputtering o erosión catódica, consiste en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo debido al intercambio de momento con iones que bombardean los átomos de la superficie. Con esta definición está claro que el proceso de sputtering es básicamente un proceso de ataque, frecuentemente utilizado para la limpieza de superficies. Sin embargo, como en el proceso de sputtering se produce vapor del material del electrodo, es también un método utilizado en la deposición de películas, similar a la evaporación.

Con el término deposición por sputtering se enmarcan una gran cantidad de procesos, pero todos tienen en común el empleo de un blanco del material que va a ser usado como cátodo. El material es transportado desde el blanco hasta el sustrato donde se forma la película (figura 2.2). De esta forma se depositan películas de metales puros o aleaciones utilizando atmósferas de gases nobles. También posible depositar materiales compuestos por sputtering utilizando blancos elementales con gases reactivos. Así se depositan óxidos y nitruros de metales en atmósferas reactivas de oxígeno y nitrógeno, respectivamente.

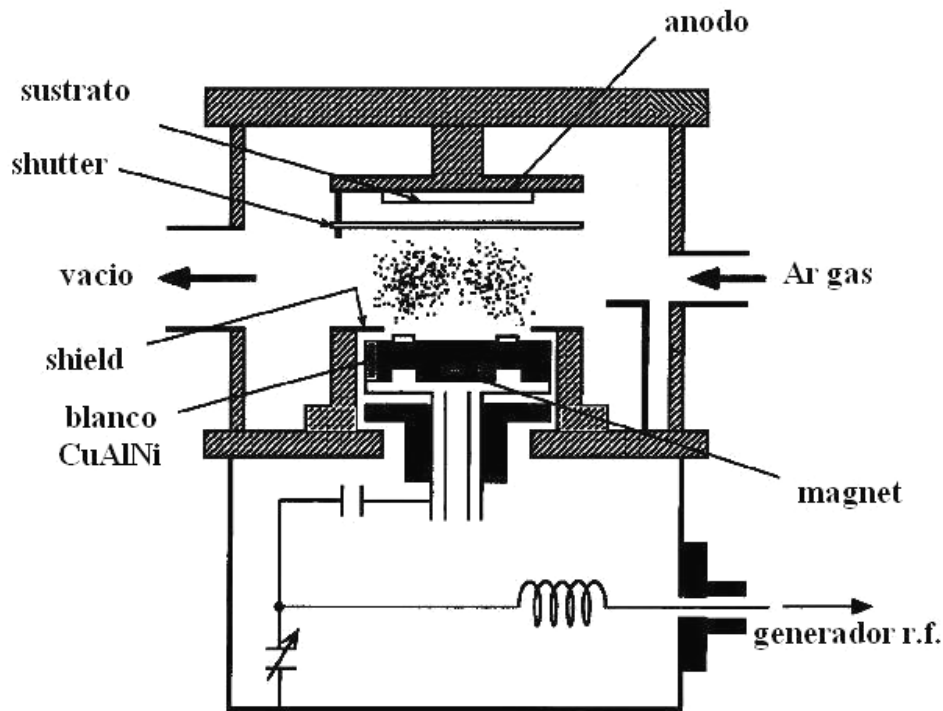


Figura 2.2 Esquema del sistema de sputtering [18].

2.3.2 Parámetros y características de crecimiento de las películas.

Las películas de 2cm x 2cm se crecieron sobre sustratos de vidrio común y silicio monocristalino (100) a temperatura ambiente en atmósfera de Ar a una presión aproximada de 1 Pascal operando el equipo a una potencia de 50W, con crecimientos de 3.2 $\mu\text{m}/\text{h}$ obteniéndose espesores de las películas entre 3 μm y 5.5 μm . En caso de usar vidrio común es importante verificar que la calidad de la superficie sea buena y que no presente irregularidades vista al microscopio óptico

Para este trabajo se utilizó un magnetron multicapa DC/RF marca ALCATEL reformado localmente con capacidad de deposición de materiales conductores o aislantes, a temperatura ambiente las películas fueron crecidas por el Dr. Julio Guimpel en el laboratorio de Bajas Temperaturas del Centro Atómico Bariloche.

2.5 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM).

La Microscopía electrónica de transmisión (TEM) es empleada para determinar estructuras, microestructuras, grupos puntuales, cambios de composición, deferencias en parámetros de red, características de defectos en una matriz, etc. La versatilidad de esta técnica proviene de la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes de la interacción entre un haz de electrones de alta energía y la materia.

Los procesos de interacción de un haz de electrones de alta energía con los átomos de un cristal pueden dividirse en dos grandes grupos.

Dispersión elástica, que comprende los procesos donde no se modifica la energía del haz incidente sino sólo su trayectoria luego de interactuar con los átomos de la muestra y estos procesos son: Electrones retrodispersados y Difracción de electrones.

Dispersión inelástica, que describe los procesos en los cuales la energía es transferida del haz de electrones a los átomos del material y estos procesos son: Electrones secundarios; Electrones auger; Rayos X característicos; Radiación electromagnética visible, infrarroja o ultravioleta; Vibraciones de la red cristalina (fonones) y Oscilaciones del gas de electrones (plasmones).

Para identificar las fases y caracterizar la microestructura se utilizaron los siguientes microscopios de transmisión:

- Microscopio Electrónico de Transmisión PHILIPS modelo CM200 operando a 200kV; este microscopio permite trabajar con el portamuestras Doble Tilt (Doble Tilt Ultra TWIN holder PHILIPS PW 6595/55) que permite rotar en dos ángulos, y con el portamuestras de Berilio (Double Tilt Analytical Holder Model 646 GATAN) que además tiene un bajo fondo al analizar la composición por EDS.
- Microscopio Electrónico de Transmisión PHILIPS modelo EM300, operando a 100kV; este microscopio permite operar con portamuestras de calentamiento (Philips PW 6550/00) y enfriamiento (Philips PW 6551) que nos permite observar la transformación al variar la temperatura.

2.6 Preparación de muestras para TEM.

Para que los electrones puedan atravesar el material se realiza un adelgazamiento de las muestras mediante un pulido electroquímico. Debido a que el espesor de las películas obtenido durante el crecimiento por sputtering es de algunos micrones, la preparación y pulido de las muestras se realiza con mayor facilidad.

Se obtuvieron muestras de 3mm de diámetro aproximadamente mediante sacabocados o cortes directos sobre la muestra con mucho cuidado par no alterar la microestructura. Algunas fueron pegadas con laca sobre un anillo de cobre pero las que se usaron para EDS fueron pulidas directamente y el pulido se realizó con el sistema double-jet, en un equipo marca Struers con una celda modelo Tenupol 3 y con electrolito de la siguiente composición:

- 250 ml. de ácido ortofosfórico.
- 250 ml de alcohol etílico.
- 50 ml de alcohol propílico.
- 5 gr. de urea.
- 500 ml de agua destilada.

Con la sensibilidad de la celda fotoeléctrica al máximo y el flujo del electrolito en 4, (unidades arbitrarias del equipo), operando a una tensión de 12 V y temperatura del electrolito de 0°C.

2.7 Microanálisis por espectroscopía de rayos X.

Una de las técnicas que permite aprovechar la dispersión inelástica del haz de electrones sobre los átomos de la muestra es la espectroscopía dispersiva en energía (EDS). Esta técnica permite realizar análisis químicos de zonas nanométricas en una muestra mediante la recolección de energías características de la radiación X emitida. Experimentalmente se busca obtener el mejor espectro de intensidad de líneas características en función de la energía. Para esto se inclina la muestra 15° a fin de obtener un mejor ángulo de incidencia sobre el detector de rayos X. Además del proceso

de formación de rayos X característicos, existen otros fenómenos como la fluorescencia y la interacción de electrones que no pertenecen al haz primario con los átomos de la muestra. Estos fenómenos producen alteraciones en las intensidades de los picos del espectro que afectan el análisis posterior.

Las concentraciones relativas de los elementos se obtienen a partir de las intensidades relativas de los picos de los espectros, mediante diferentes modelos.

Para la recolección de los espectros se empleó un sistema EDAX con ventana ultrafina y un selector de Si(Li). El sistema de detección se encuentra instalado en el Microscopio Philips modelo CM200.

2.8 Difracción de rayos X.

La cristalografía de rayos X es una técnica consistente en hacer incidir un haz de rayos X sobre un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se difracta en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg.

Se obtuvieron difractogramas de rayos X utilizando un equipo Philips PW 1820, de las películas para determinar el parámetro de red y observar el texturado.

2.9 Resistividad.

La variación de la resistividad con la temperatura presenta anomalías durante una transformación martensítica. Para un metal se observa generalmente un aumento aproximadamente lineal de la resistividad con el aumento de la temperatura, debido al incremento lineal de la energía térmica de vibración de los átomos en la red. Entonces, si por algún motivo se ve alterada la red cristalina original se observará generalmente un apartamiento de esa linealidad, ya que se ve verán modificadas las bandas de conducción en el cristal.

Las causas de este tipo de anomalías pueden ser numerosas: cambios de fase, ordenamiento, precipitación de nuevas fases, átomos en solución, movimiento de defectos, crecimientos de granos, etc. Sin embargo, gracias a que las transformaciones martensíticas ocurren a temperaturas relativamente bajas, pueden despreciarse generalmente efectos de procesos activados térmicamente como el movimiento de dislocaciones, crecimiento de bordes de grano y la precipitación de nuevas fases. Si bien la magnitud de estos efectos dependen de las características de cada material, las transformaciones martensíticas suelen producir alteraciones lo suficientemente importantes en las curvas de resistividad como para permitir la determinación de las temperaturas características.

El método utilizado fue el de medición de cuatro puntas. En la figura 2.4 tenemos un esquema de este método donde una fuente de corriente continua es suministrada a la muestra y la caída de tensión es medida por un monovoltímetro y registrada por un ordenador. Las conexiones a la muestra (corriente, tensión y termocupla) se realizan con soldadura de punto. La muestra va montada sobre un sistema que lo aísla térmicamente del exterior, permitiendo además controlar la velocidad de calentamiento mediante un variac conectada al calentador y enfriamiento mediante nitrógeno líquido.

Las mediciones se obtienen haciendo las correcciones de los potenciales espúreos o potencial de contacto, esto se hace alternando los potenciales en la muestra y promediando los valores obtenidos.

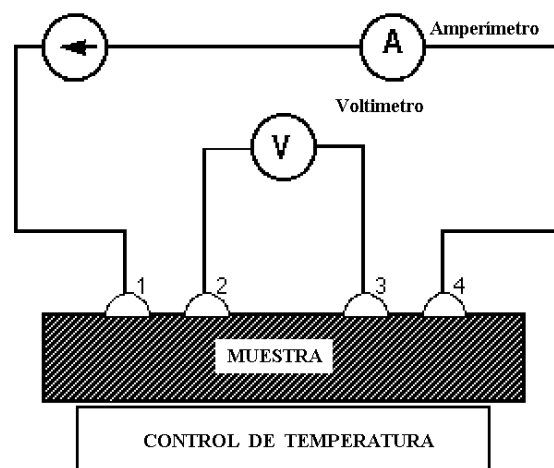


Figura 2.4 Esquema de la técnica de medición de la resistividad de cuatro puntas.

La temperatura de transformación se determina mediante los ciclos de enfriamiento y calentamiento. La transformación comienza cuando enfriando desde la fase de alta temperatura (fase β), la curva pierde su comportamiento lineal. Ese punto es el que determina la temperatura de transformación M_s a la que empieza a aparecer la fase martensita. La curva recupera su comportamiento lineal cuando la transformación ha concluido y esa temperatura se denomina M_f . Análogamente al calentar desde martensita la retransformación comienza a una dada temperatura denominada A_s donde pierde su comportamiento lineal y termina a la temperatura A_f .

Capítulo 3

Efecto memoria y microestructura de películas con Tratamiento Térmico.

3.1 Efecto Memoria.

Se evalúa la presencia del efecto memoria seleccionando zonas en las películas y sometiénolas a deformación, mediante enrulamiento sobre si misma. En caso de estar en martensita produce una reorientación de las variantes que mantiene la deformación del material luego se relaja el esfuerzo aplicado quedando una deformación residual sobre la película, y finalmente se eleva la temperatura observándose la recuperación de la forma original (efecto memoria de forma). Esta temperatura (A_s) nos indica el inicio de la formación de la fase austenita.

Los blancos de los que fueron crecidos y los diferentes tratamientos térmicos a que fueron sometidas las películas se muestran en la tabla 3.1.

Película	Temperatura	Tiempo	Flujo	Encapsulado	Blanco	Templado en Agua
1 (CAN1-4)	750°C	1hora	Helio	no	1	x
2 (CAN1-6)	800°C	1hora	Argon	no	1	x
3a (CAN 1-7)	900°C	10 min.	no	si	1	encapsulado
3b (CAN1-7)	800	1 hora	no	si	1	directo
4 (CAN 1-8)	825°C	1 hora	no	si	1	directo
5 (CAN 2-2)	825°C	1h.+15min	no	si	2	encapsulado

Tabla 3.1 Tratamiento térmico de las películas.

Las películas 1 y 2 fueron ubicadas en un tubo con un extremo en el horno y otro en vapor de N_2 líquido. El tratamiento térmico fue realizado bajo flujo de gas inerte y el templado se realizó desplazando la muestra de la zona caliente a la fría. Las películas 3a, 3b, 4 y 5 fueron encapsuladas y templadas luego del tratamiento térmico en agua a temperatura ambiente. Si el templado fue realizado rompiendo la cápsula se indica que fue directo (tabla 3.1).

En la figura 3.1 se muestra el efecto memoria de forma en un corte de la película 1 presentando la temperatura de transformación (A_s) a aproximadamente 70 °C. En otro corte de la película 1 se observó la retransformación a aproximadamente 180°C, en la película 2 se encontró una temperatura de transformación de 200°C aproximadamente.

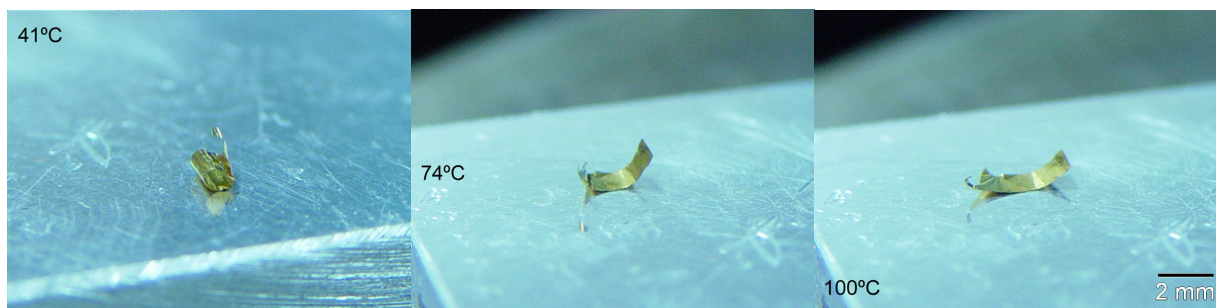


Figura 3.1 Evaluación del efecto memoria, evolución con la temperatura.

También se evaluó la presencia del efecto memoria en la película 3b creada del blanco 1 encontrándose que para distintas zonas presentaban distintas temperaturas de transformación, teniendo así que para la zona 1 presentaba el efecto (A_s) entre 100-120°C, para la zona 2 no presentaba el efecto aún hasta los 200°C, para la zona 3 presentaba el efecto a aproximadamente 200°C y para la zona 4 lo presentaba a 170°C aproximadamente.

Al no ser reproducibles las temperaturas del efectos memoria y de aparecer se observa a temperaturas mucho más elevadas que la nominal del blanco, se utilizó también un segundo blanco (blanco 2) fabricado por la Dra. Zelaya, con una temperatura nominal de transformación menor ($M_s=-35^\circ\text{C}$) y en las siguientes mediciones se llevó registro de las zonas evaluadas. En la figura 3.2 se muestran con respecto a cada película las zonas que fueron evaluadas para el efecto memoria.

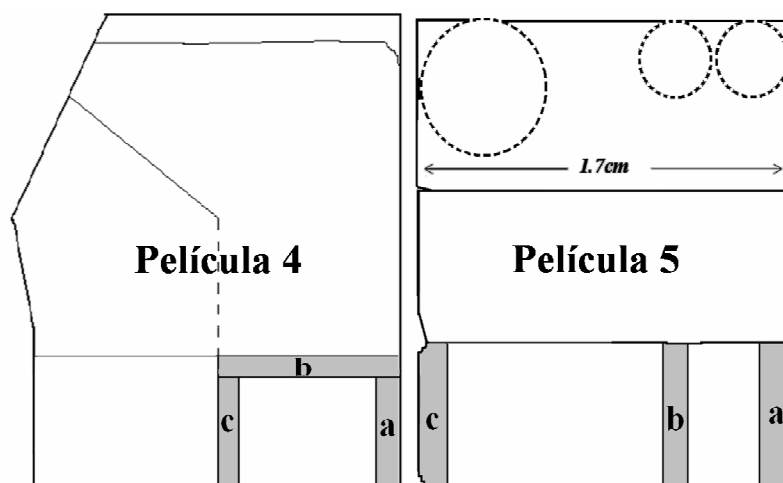


Figura 3.2 Zonas donde se evaluó el efecto memoria.

Para la película 4 crecida del blanco 1 se encontró en las tres zonas “a” (borde) “b” y “c” (centro) que eran frágiles al deformarlos. No se observó el efecto memoria.

Para la película 5 crecida del blanco 2 se observó el efecto memoria en la zona “a” con una temperatura de transformación A_s entre 80-100°C, en la zona “b” no se podía evaluar el efecto porque la película se rompía al deformarla, y en la zona “c” presenta el efecto memoria pero una menor recuperación de la forma comparada con la zona “a” y en similar rango de temperatura.

El efecto memoria y las temperaturas de transformación también pueden ser evaluados mediante ensayos de resistividad y calorimetría (DSC). Se intentó utilizar ambos métodos en las películas pero no se encontraron resultados reproducibles.

3.2 Efectos del tratamiento térmico.

El tratamiento térmico de las películas se fue optimizando a través de cada ensayo, es así que se probó realizar el tratamiento térmico sin despegar la película del sustrato, obteniéndose una película con mucha fragilidad y rugosidad considerable (figura 3.3a) que no permite la evaluación del efecto memoria ni su preparación para ser observados en el TEM. Para muestras preparadas con tratamiento térmico en flujo de gas (Ar ó He) y con pulido electroquímico se observó la formación de capa de un óxido (figura 3.3b) que dificulta su observación en TEM.

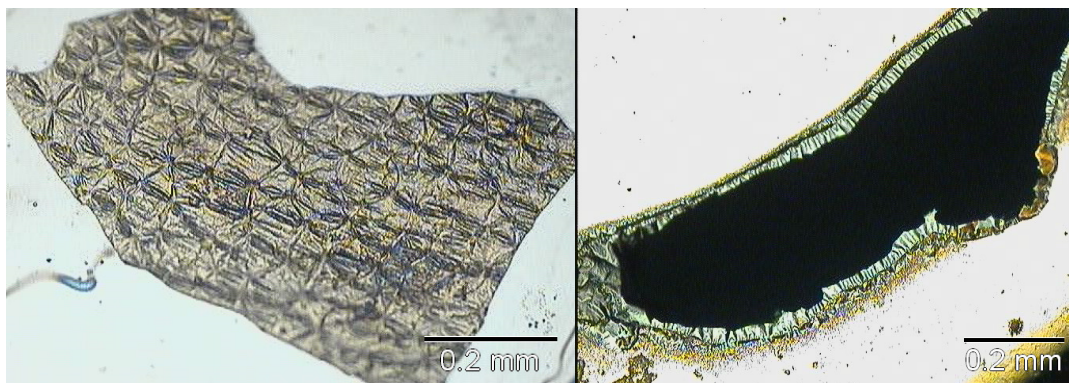


Figura 3.3 a) Rugosidad de las películas con tratamiento térmico sin despegarlas del sustrato. b) Óxido alrededor del agujero en muestras de TEM de películas con tratamiento térmico en flujo de argón.

La preparación de muestras para el TEM de la película 2 con tratamiento térmico se realizaron mediante pulido iónico (figura 3.4a), y el resto por electropulido (figura 3.4b). Debido al tratamiento térmico encapsulado, el electropulido ya no deja la capa de óxido que se observa en la figura 3.3b pero presenta una rugosidad considerable.

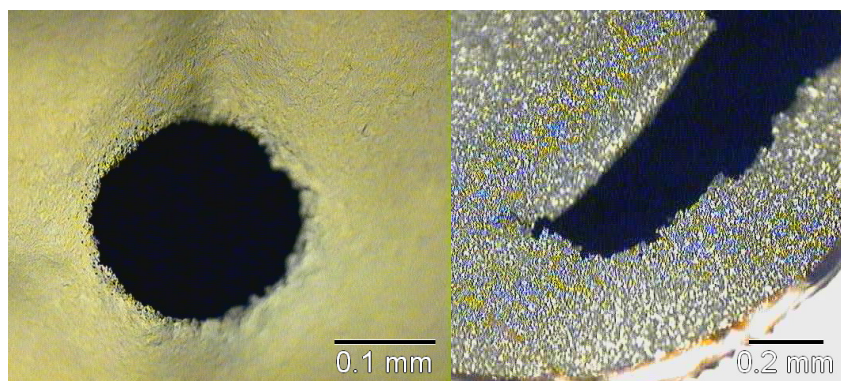


Figura 3.4 Imágenes de las muestras de TEM preparadas por diferentes métodos. a) Pulido iónico. b) Electropulido.

Teniendo en cuenta estos efectos, se determinó que para obtener una buena calidad en las películas para los tratamientos térmicos había que despegar la película del sustrato, envolverla en lámina de Tantalio y encapsularla en atmósfera de argón para evitar la formación de óxidos; y la preparación para su observación en el TEM mediante pulido electroquímico. El pulido iónico se prefiere evitar para no introducir daño en el material.

3.3 Microestructura.

3.3.1 Observación por microscopía electrónica de transmisión.

Muestra preparada por adelgazador iónico.

Las películas de las cuales fueron obtenidas estas muestras, tuvieron un tratamiento térmico de 800°C durante 1 hora en flujo de argón, película 2 (tabla 3.1). El óxido formado durante el tratamiento térmico se eliminó mediante el pulido iónico para su observación en el TEM.

El tamaño de grano aumentó en un orden de magnitud aproximadamente después del tratamiento térmico, de 20-30nm pasó a 300-500nm en promedio después del tratamiento. En la figura 3.5 se muestra en la misma escala el tamaño de grano antes y después del tratamiento.

Se observó la presencia de maclas que sugiere la formación de la martensita. La figura 3.6 muestra maclas de 60 ± 15 nm de espesor, en imágenes en campo claro y campo oscuro.

El tamaño de grano luego del tratamiento térmico permite obtener patrones de difracción de cada grano por separado. Se identificó la presencia de la fase 2H con ejes de zona $[111]_{2H}$ (figura 3.7) y $[001]_{2H}$ (figura 3.8), Todos estos ejes de zona se obtuvieron sin rotar la muestra y provienen de la dirección $\langle 110 \rangle_{\beta}$ (ver tabla 1.2, capítulo 1). Rotando la muestra aproximadamente 20° se obtienen otros patrones de difracción como el $[210]_{18R}$ de la fase 18R y su respectiva imagen en alta resolución (figura 3.9).

Además de observarse la presencia de las fases martensíticas, se pudo establecer que las muestras presentan orden de largo alcance. Esto se deduce de la presencia de los spots más débiles en los patrones $[111]_{2H}$ (figura 3.7b) y $[001]_{2H}$ (figura 3.8b).

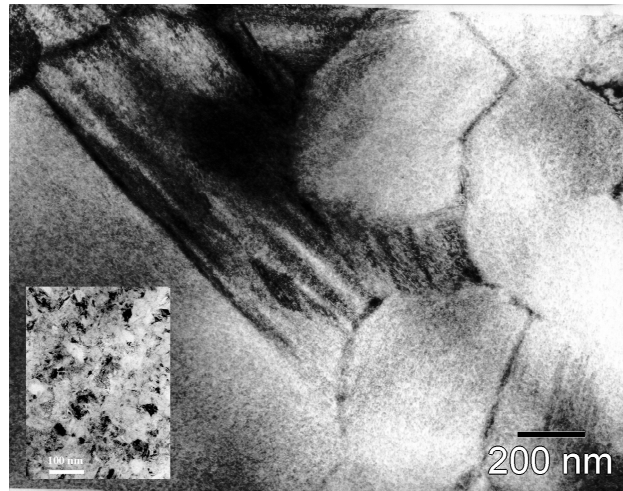


Figura 3.5 Comparación del tamaño de grano antes y después del tratamiento térmico.

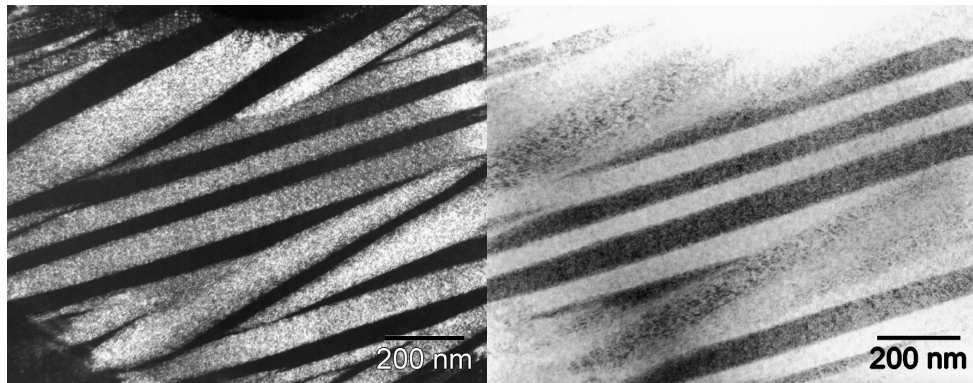


Figura 3.6 a) Imagen campo oscuro de maclas de 60 ± 15 nm de espesor. **b)** Imagen campo claro.

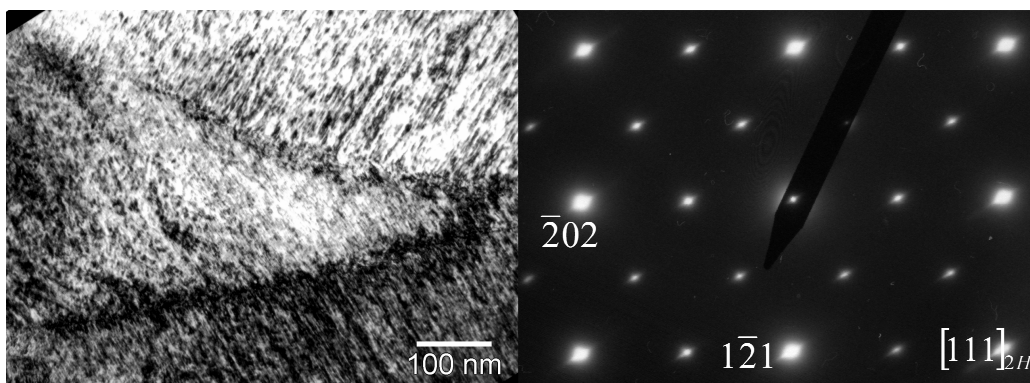


Figura 3.7 a) Imagen campo claro de un grano 200×500 nm. **b)** Patrón de difracción con eje de zona $[111]_{2H}$.

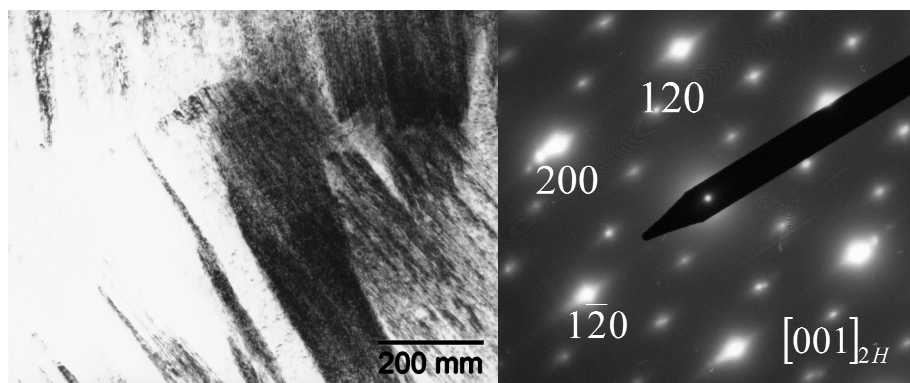


Figura 3.8 a) Imagen campo claro de un grano 200x 500nm. **b)** Patrón de difracción con eje de zona $[001]_{2H}$.

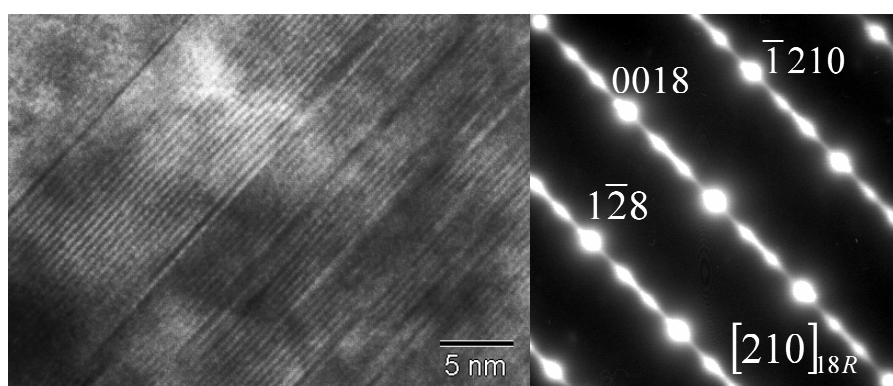


Figura 3.9 a) Imagen HRTEM de martensita 18R. **b)** Patrón de difracción.

Muestra preparada por electropulido.

Las película de las cuales fueron obtenidas estas muestras tuvieron un tratamiento térmico de 900°C durante 10 minutos encapsulando y templando en agua sin romper el encapsulado, película 3a (tabla 3.1). Con este tratamiento térmico a menor tiempo se esperaba que las propiedades del efecto memoria de forma mejoraran, sin embargo en las pruebas no se observó el efecto memoria.

El tamaño de grano observado después del tratamiento térmico es de 200-500nm como podemos observar en la figura 3.10, los granos presentan maclas de 15 ± 5 nm. Se observa además que el pulido es irregular.

Se identificó la presencia de la fase martensita 2H maclada mediante el patrón de difracción (figura 3.11b) con eje de zona $[101]_{2H}$ y de las imágenes de campo oscuro

(figura 3.11a y 3.11c). El eje de zona $[101]_{2H}$ viene de $[100]_{\beta}$, como indica la tabla 1.2 (ver capítulo 1).

En la figura 3.11b podemos observar que el eje de macla $12\bar{1}_{ab}$ es perpendicular a la interfase de las maclas (figura 3.11a). Esta relación entre la interfase y el eje de macla también se puede observar en la figura 3.12, donde los “spots” dobles se corresponden con cada orientación de macla en una martensita 18R.

La Martensita 18R se identificó mediante su patrón de difracción característico (de spots a un tercio entre dos spots intensos). La figura 3.13 se corresponde al patrón de difracción de maclas de esta martensita.

Además de las martensitas, también se observó la fase β , la figura 3.14 muestra la imagen de un grano cuyo patrón de difracción corresponde al eje de zona $[110]_{\beta}$.

Las martensitas 2H y 18R también fueron observadas por alta resolución (HRTEM) desde las orientaciones $[210]_{2H}$ (figura 3.15) y $[210]_{18R}$ (figura 3.16) mediante imagen en alta resolución se identificó la modulación en intensidad de cada 3 planos, característico de la martensita 18R y la presencia de maclas.

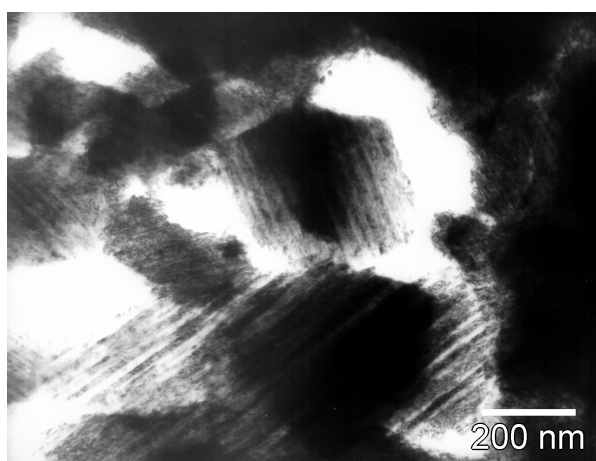


Figura 3.10 Tamaño de granos 200-500nm, presentan maclas de 15 ± 5 nm.

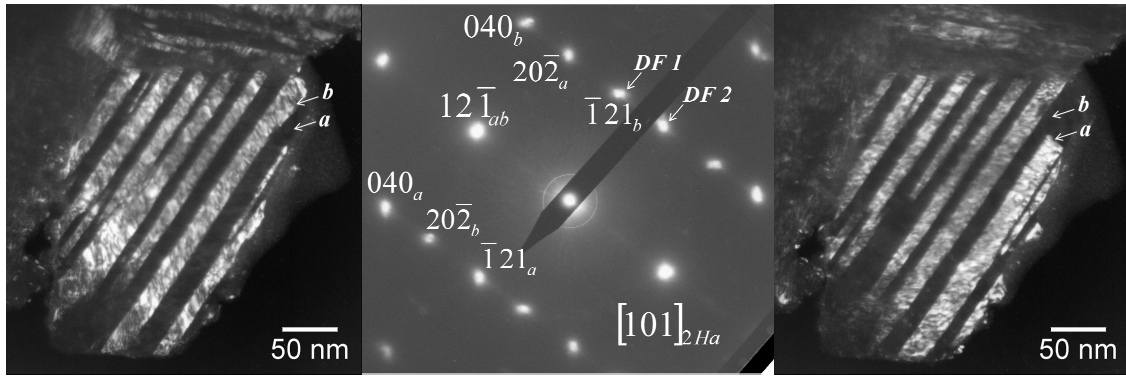


Figura 3.11 a) Imagen en campo oscuro (DF1) de un grano de 250 x 450 nm. Tamaño de maclas de 15 ± 5 nm de espesor. b) Patrón de difracción del grano correspondiente a martensita 2H maclada. c) Imagen del grano en campo oscuro (DF2).

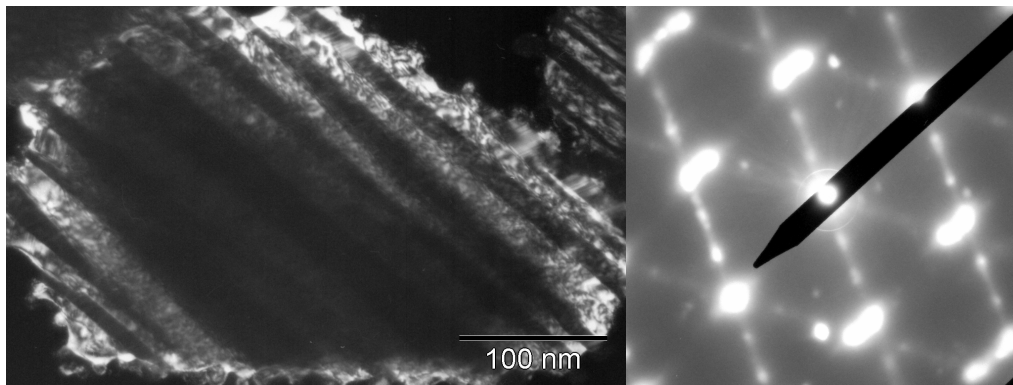


Figura 3.12 a) Imagen de grano de 250 x 400 nm, maclas de 15 ± 5 nm. b) Patrón de difracción $[210]_{18R}$ maclado.

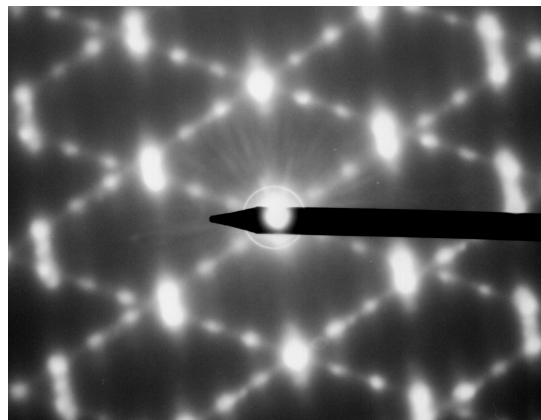


Figura 3.13 Patrón de difracción correspondiente a un grano de martensita 18R en la orientación $[210]$ con presencia de maclas.

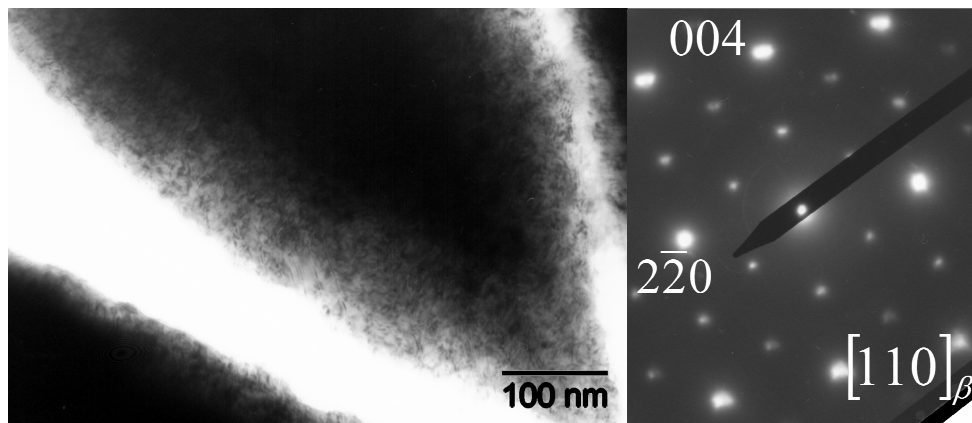


Figura 3.14 a) Imagen de grano en fase β . b) Patrón de difracción del grano.

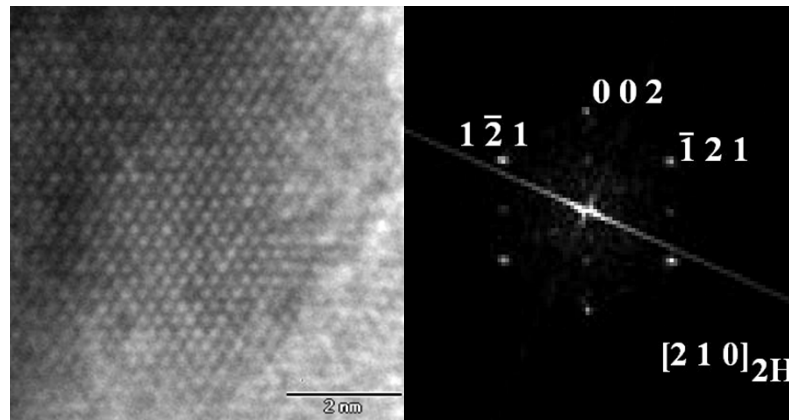


Figura 3.15 a) Imagen alta resolución de la martensita 2H. b) FFT de la imagen.

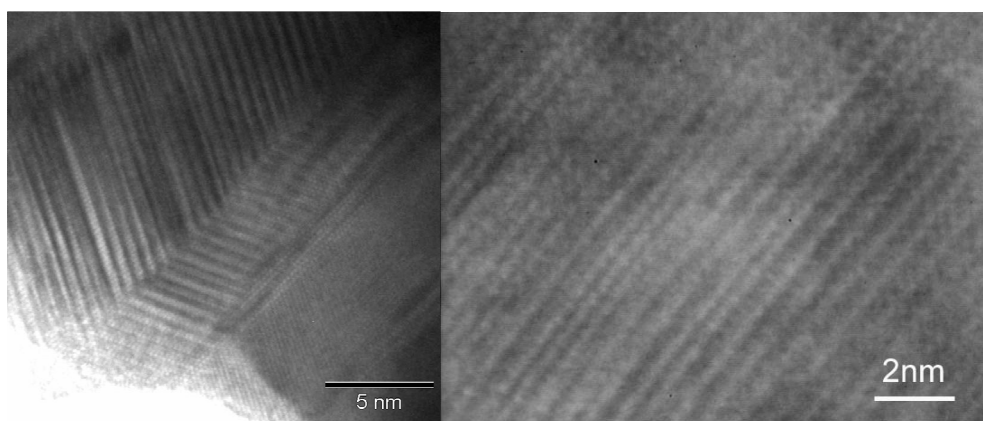


Figura 3.16 a) Imagen en HRTEM de maclas de martensita 18R de 4 y 11 nm.
b) Modulación cada 3 planos de la martensita 18R.

El patrón de difracción que se obtiene seleccionando un área que abarque varios granos se muestra en la figura 3.17.

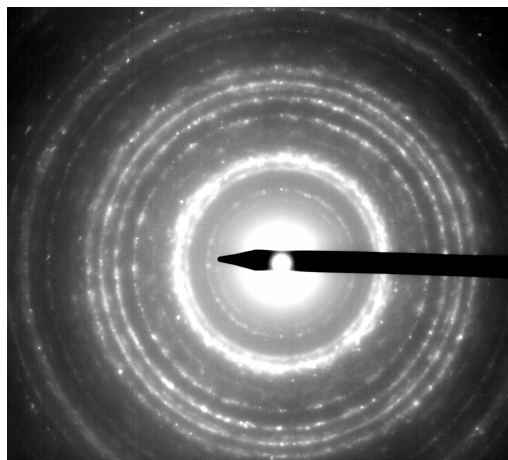


Figura 3.17 Patrón de difracción de anillos correspondiente a la película 3ª, luego del tratamiento térmico.

En este caso se observan ejes de zona en martensita provenientes de diversas orientaciones en β el $[101]_{2H}$ proviene de un $\{100\}_{\beta}$ y el $[210]_{2H}$ y $[210]_{18R}$ provienen de $\{111\}_{\beta}$. Esto puede deberse a que las muestras están dobladas en las zonas finas alrededor del agujero y se pierde la referencia de la normal a la película.

Muestra preparada por FIB (Focused Ion Beam).

Para ver si podría lograr el efecto memoria a menor temperatura se usó un blanco de composición levemente diferente (blanco 2), con una Ms nominal de -35°C . Las películas crecidas fueron sometidas a tratamiento térmico a 825°C durante 1 hora+15 minutos templándose sin romper el encapsulado, película 5 (tabla 3.1). El efecto memoria observado fue parcial.

Las muestras se prepararon de dos maneras, por electropulido donde la muestra se observa de plano y por FIB en la que se observa de canto. Observando de plano se tiene un patrón de difracción como se muestra en la figura 3.18.

La muestra preparada por FIB fue gentileza de Kröger y Rao del Institut für Werkstoffe, Ruhr Universität Bochum, Alemania.

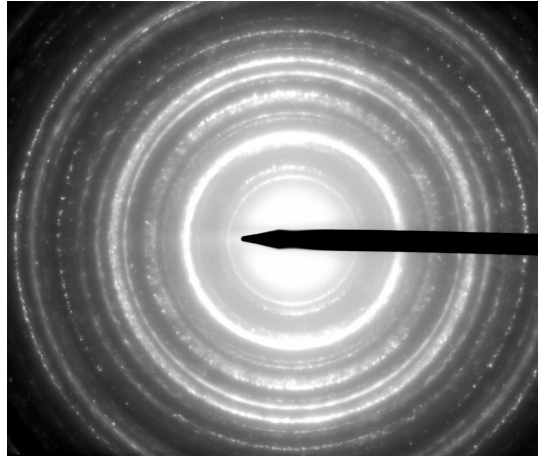


Figura 3.18 Patrón de difracción de la película 5, luego del tratamiento térmico.

Observando la muestra de canto se obtiene una imagen como la de la figura 3.19. Vertical a la izquierda se observa la superficie de la película de canto.

Sabiendo que la película tiene un espesor de $5.3\mu\text{m}$ podemos decir que de izquierda a derecha se recorre prácticamente la película en todo su espesor. Se observa que el tamaño de grano es uniforme en el espesor y de un tamaño promedio de $350 \pm 100\text{nm}$.

En la figura 3.20 se observa la imagen de la película y la correspondiente difracción. Se observa que, a diferencia de la figura 3.18, no se obtiene un patrón de anillos, sino una orientación preferencial de todos los granos en una dirección normal a la superficie .

Para determinar esta orientación se observó un grano en fase β y a partir de su correspondiente patrón de difracción se estableció que la normal a la superficie corresponde a planos $\{110\}_{\beta}$ figura 3.22.

Algunos granos fueron identificados como de la fase γ (figura 3.22). La fase γ es una fase de equilibrio que aparece a mayores concentraciones de aluminio a la derecha de la línea eutectoide en la figura 2.1. Puede aparecer si la composición original es rica en aluminio y si el templeado no es suficientemente rápido.

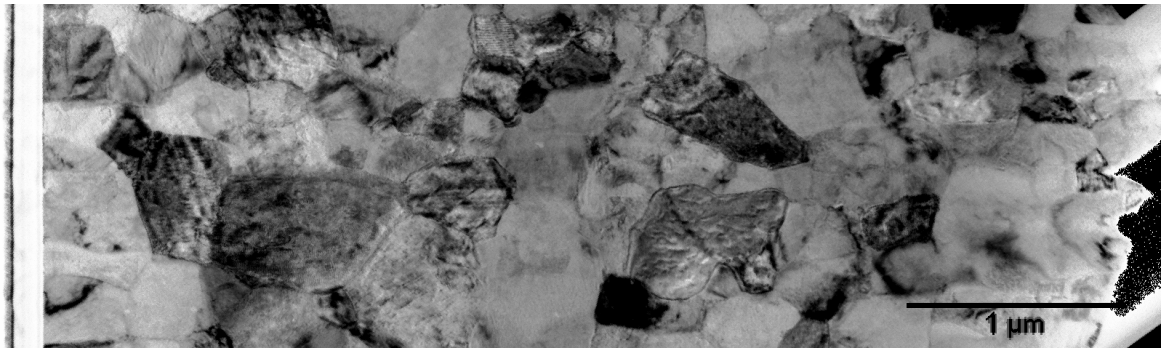


Figura 3.19 Imagen de la película de canto.

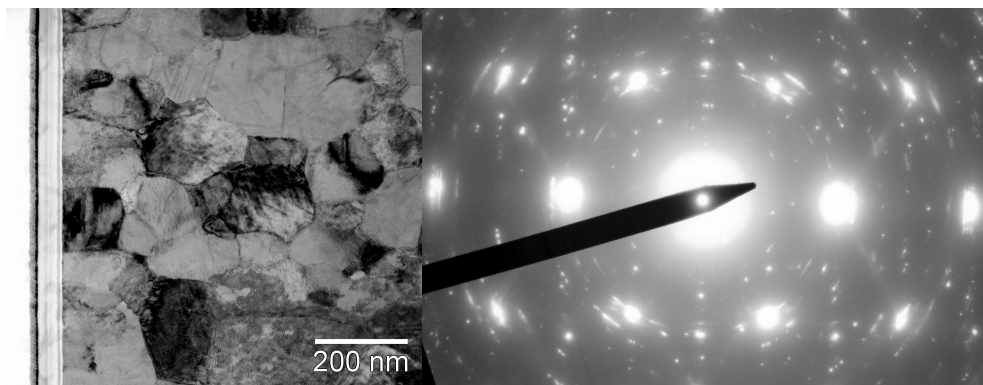


Figura 3.20 a) Imagen en campo claro de la película de canto. **b)** Difracción correspondiente a varios granos.

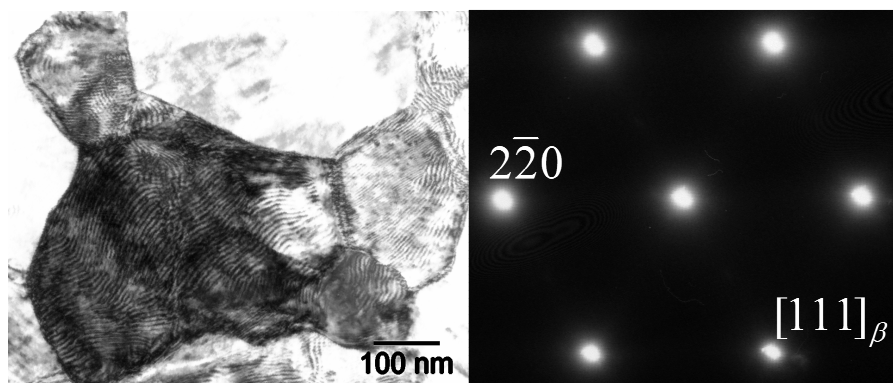


Figura 3.21 a) Grano de fase β . **b)** Patrón de difracción $[111]_{\beta}$ el eje $2\bar{2}0$ es normal a la superficie del film.

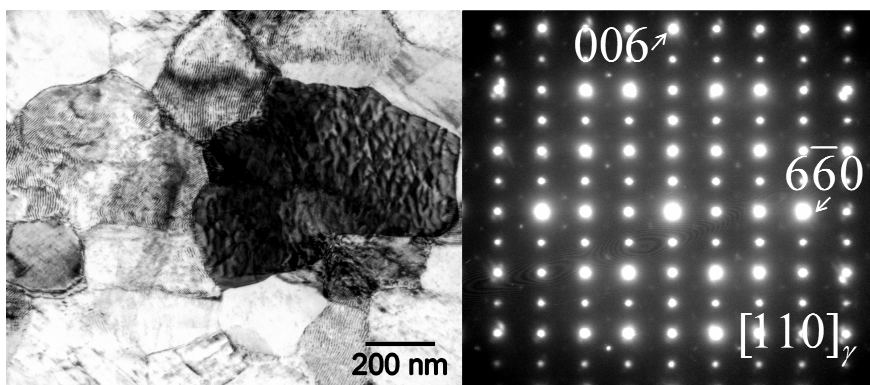


Figura 3.22 a) Grano de fase γ . b) Patrón de difracción $[110]_{\gamma}$.

3.3.2 Difracción de Rayos X (XRD).

La figura 3.23 muestra el difractograma de dos películas, una correspondiente a cada blanco, antes del tratamiento térmico. Básicamente se observa un pico ubicado en $2\theta=42.8^\circ$ y su correspondiente doble en $2\theta=94^\circ$. Este pico se asocia al plano basal de la fase hexagonal [31].

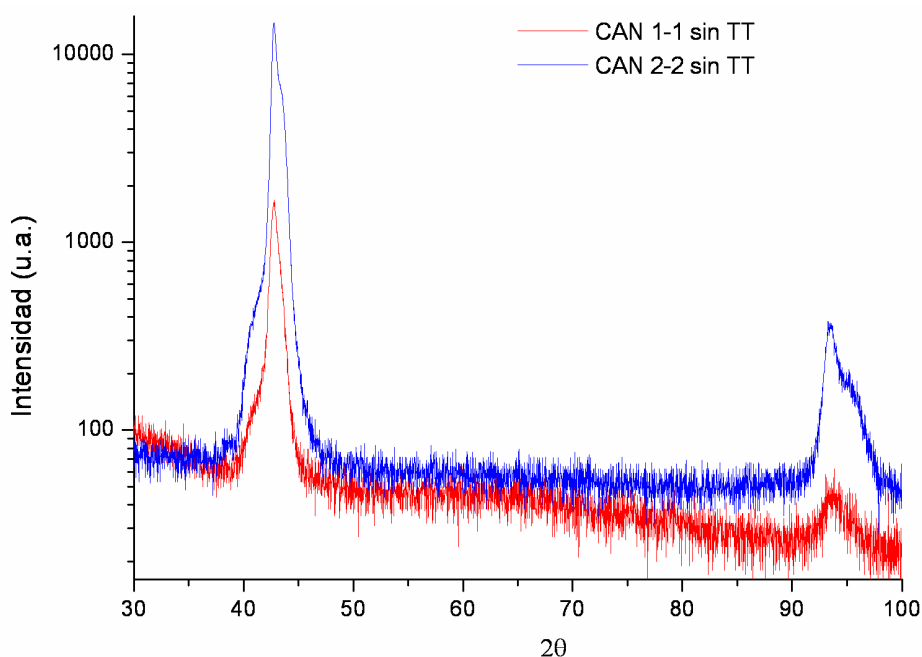


Figura 3.23 Difracción para películas sin tratamiento térmico.

Luego del tratamiento térmico el pico en $2\theta=42.8^\circ$ disminuye y aparece un pico cercano de mayor intensidad en $2\theta=43.8^\circ$ y su correspondiente doble en $2\theta=96.7^\circ$ (figura 3.24).

El pico $2\theta=43.8^\circ$ corresponde a una distancia interplanar de 2.067\AA . Este valor es similar a la distancia interplanar de los planos $\{220\}_\beta$ que vale 2.063\AA . Este resultado es consistente con los de TEM ya que el $\{220\}_\beta$ es la orientación preferencial normal a la superficie (ver figuras 3.20 y 3.21)

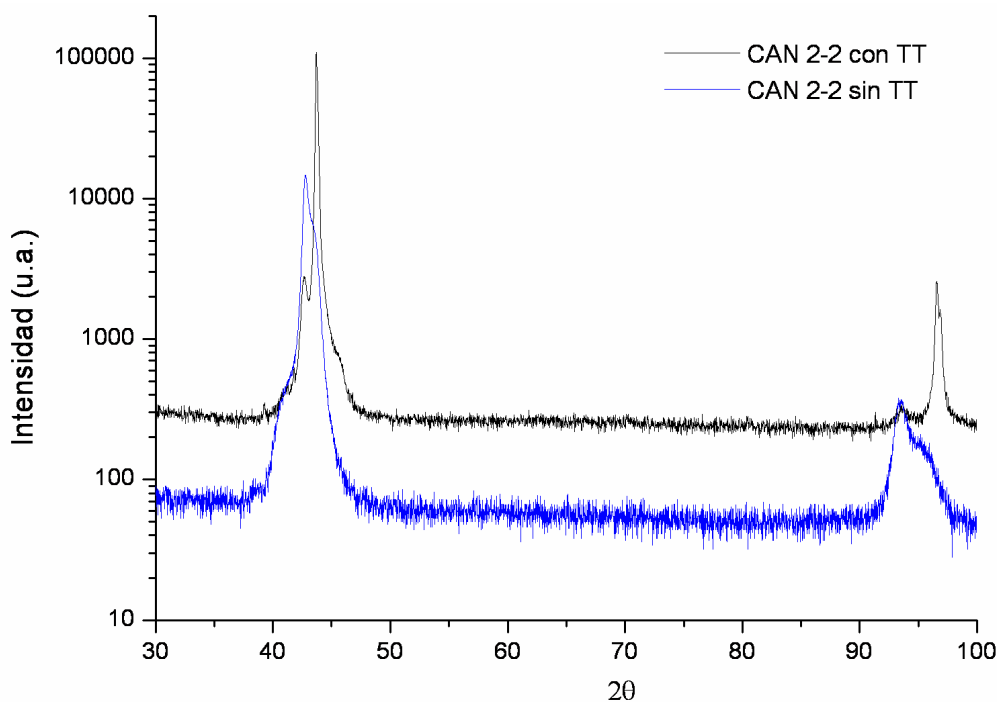


Figura 3.24 Difracción con tratamiento y sin tratamiento térmico de una misma película.

3.4 Discusión.

Las pruebas del efecto memoria en las películas con diferente tratamiento térmico, no mostraron resultados reproducibles. En algunos casos se observó la recuperación de la forma, en otras no. Incluso algunas películas no podían deformarse a temperatura ambiente debido a que eran frágiles o no permanecían deformadas al quitar la carga. De todos modos, en las películas que mostraban recuperación de la forma, la temperatura de transformación fue siempre mayor a 70°C , siendo la nominal de 8°C para el blanco 1 y -35°C para el blanco 2. El tratamiento térmico que parece ser más efectivo fue a 800°C y templando en agua a temperatura ambiente en forma directa rompiendo la cápsula.

El resultado del estudio de la microestructura muestra que los granos crecen considerablemente durante el tratamiento térmico, incluso antes de los 10 min. a temperaturas superiores a 800C. Además, se observa que las fases presentes poseen orden de largo alcance, resultado que no fue observado en las películas sin tratamiento térmico.

Se reporta la coexistencia de la martensita 2H y la 18R en muestras con tratamiento térmico. De acuerdo al diagrama de fase (figura 2.1) se espera sólo martensita 18R pero si hubiera algún cambio en composición de modo que la muestra se encuentre en la zona de coexistencia de fases podría explicarse este resultado.

En las muestras con tratamiento térmico se encontró una orientación preferencial de los granos, siendo el plano $\{110\}_\beta$ paralelo a la superficie, o equivalentemente la dirección $\langle 110 \rangle_\beta$ normal a la superficie. Esta textura se forma durante el tratamiento térmico y el plano paralelo a la superficie corresponde al más compacto de la estructura de la fase β (BCC ordenada). Este resultado podría explicarse si se tiene en cuenta que antes del tratamiento térmico se tenía el plano compacto de la fase hexagonal $(001)_{2H}$ paralelo a la superficie de la película y que este plano tiene correspondencia cristalográfica con un plano $\{110\}_\beta$ de la fase β (ver tabla 1.2). Entonces al aumentar la temperatura, la fase β se forma a partir de la fase hexagonal y resulta con la orientación cristalográfica observada.

La fase γ presente en películas del blanco 2 podría deberse a que este blanco posee una composición más cercana a la línea del eutectoide en el diagrama de fase (figura 2.1) y a que la película fue templada sin romper la cápsula resultando más lenta que un templado en forma directa.

Capítulo 4

Microanálisis de películas sin tratamiento térmico.

4.1 Introducción.

4.1.1 Interacción de los electrones con el material.

El principio de la microscopía electrónica se basa en el bombardeo de un área específica de la superficie de una muestra con un haz de electrones de alta energía (haz primario), que al chocar con la muestra produce las siguientes interacciones:

Interacción elástica: proceso donde no se modifica la energía del haz incidente sino solo su trayectoria. Se producen los siguientes procesos:

- Electrones retrodispersados.
- Difracción de electrones.

Interacción inelástica: los electrones entregan una fracción de su energía al material, produciendo diversas excitaciones:

- Plasmones (excitaciones colectivas de electrones).
- Ionización de la capa L.
- Ionización de la capa K.
- Electrones secundarios rápidos.
- Electrones secundarios lentos (los usados en el SEM).

En la figura 4.1 se muestran la relación entre las secciones eficaces para los distintos procesos elásticos e inelásticos en función de la energía del haz incidente para el aluminio, donde se puede observar que las secciones eficaces para ionización de la capa K y capa L son significativas.

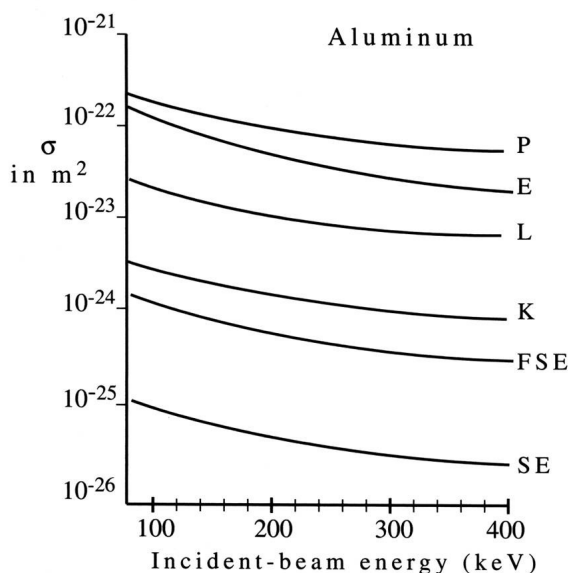


Figura 4.1 Sección eficaz de las interacciones en función de la energía del haz incidente. **P**: Plasmones; **L**: electrones de la capa L; **E**: interacción elástica; **K**: electrones de la capa K, **FSE**: electrones secundarios rápidos; **SE**: electrones secundarios lentos.

4.1.2 Rayos X Característicos.

Un átomo del material se ioniza por la interacción de un electrón incidente con un electrón de las capas internas. El átomo queda ionizado, desexcitándose emitiendo un rayo X ó un electrón Auger.

Desexcitación por emisión de un fotón (rayo X).

La energía del fotón emitido depende de los niveles atómicos de energía (*Atomic energy levels*) del átomo excitado y son característicos de cada elemento.

El esquema de la emisión de rayos X se muestra en la figura 4.2 Un electrón incidente (*Incoming electronics*) interacciona con electrones del nivel energético E_K que son llevados a la banda de conducción (*Conduction band*), produciéndose también en el proceso electrones de baja energía (*Energy-loss electrons*). Electrones de niveles energéticos superiores (E_{L1} , E_{L2} , E_{L3}) pueden pasar a ocupar el nivel energético libre mediante la emisión de rayos X característicos (*Characteristic X-ray*).

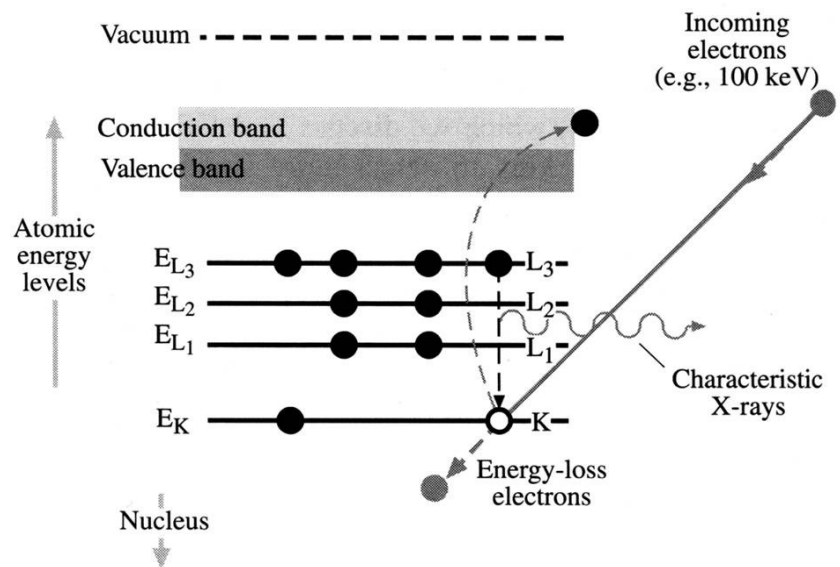


Figura 4.2 Emisión de un Rayo X por desexcitación de un átomo.

La ocupación de niveles energéticos libres por electrones de niveles superiores (desexcitación) obedecen las reglas de selección, determinando valores característicos (rayos X característicos) en las energías de desexcitación para cada elemento.

En la figura 4.3 se observa las transiciones de la serie K y la serie L. Las principales transiciones energéticas son $K\alpha$, $K\beta$; $L\alpha$, $L\beta$, $M\alpha$ y $M\beta$. En la tabla 4.1 se muestran los valores de las energías de transición para cobre, aluminio y níquel.

La energía de transición de la serie K es mayor en energía a las series L y M.

$$\text{Energía (K)} > \text{Energía (L)} > \text{Energía (M)}$$

De la figura 4.2 y la tabla 4.1 observamos que de manera general para un mismo elemento se cumple que:

$$\text{Energía (K}\beta\text{)} > \text{Energía (K}\alpha\text{)}$$

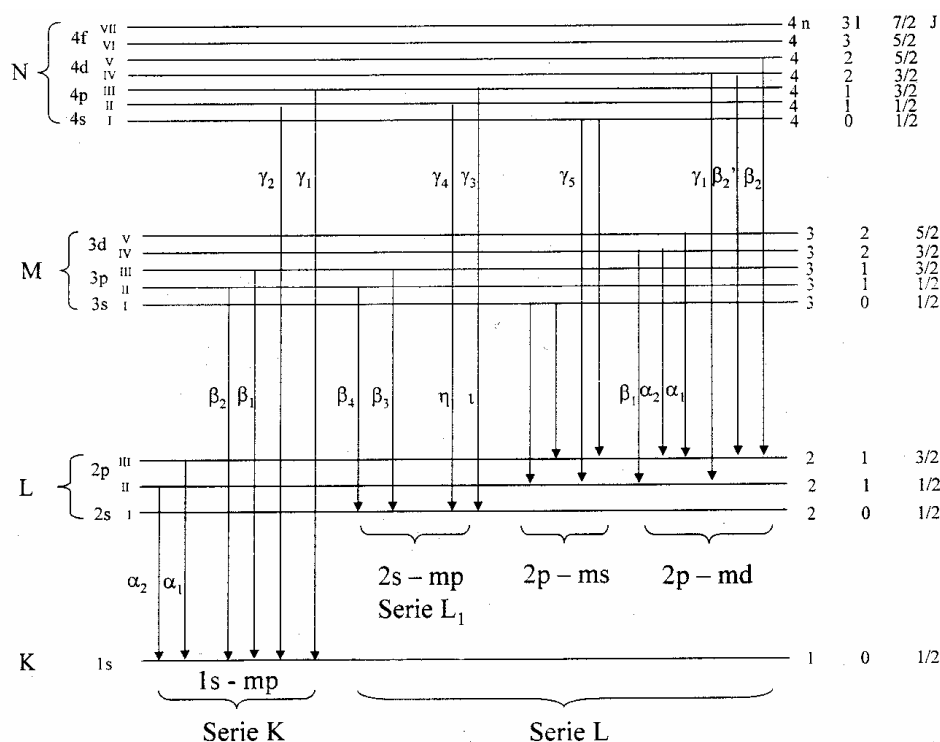


Figura 4.3 Esquema de las energías de desexcitación de los niveles atómicos.

(KeV)	Cu	Ni	Al
kα1	8.045	7.475	1.485
kα2	8.026	7.459	-
kβ1	8.905	8.263	1.553
Lα1	0.932	0.853	-
Lα2	0.930	0.870	-
Lβ1	0.952	0.870	-
Lβ3	1.023	0.941	-
Lβ4	1.023	0.941	-

Tabla 4.1 Valores de las transiciones características del cobre, níquel y aluminio.

4.2 Descripción de la técnica de EDS en el TEM.

La Técnica de Espectroscopia Dispersiva en Energía (EDS) es muy utilizada en microscopia electrónica de transmisión, y permite analizar la energía de los rayos X característicos. Antes de describir los pasos para la cuantificación, debemos saber un poco acerca del desarrollo histórico del microanálisis cuantitativo por rayos X, porque

esto hará hincapié en las ventajas del microanálisis de las láminas delgadas sobre el análisis de muestras masivas.

Históricamente, el microanálisis con rayos X en los instrumentos de haz de electrones se inició con el estudio de muestras masivas “*bulk*” en la que el haz de electrones es totalmente absorbido, en comparación con muestras “delgadas” a través de las cuales atraviesa el haz.

La posibilidad de utilizar los rayos X generados por un haz de electrones se centró para dar información elemental sobre el espécimen y fue descrito por primera vez por Hillier y Baker [35], y la instrumentación necesaria fue construida varios años más tarde por Castaing [36], quien no sólo describe los equipos, sino también delinea los pasos esenciales para obtener los datos cuantitativos de los especímenes masivos. Los procedimientos que Castaing propuso aún constituyen la base de la rutina de cuantificación que se utiliza en la actualidad en microanálisis con microscopios electrónicos.

Castaing supone que la concentración C_i de un elemento i en la muestra genera una cierta intensidad de los rayos X características, es decir la intensidad es proporcional a la concentración. Se elige un patrón de concentración $C(i)$ conocido. A continuación, se mide la razón de las intensidades $I_i/I(i)$, donde I_i es la intensidad medida de la muestra y $I(i)$ es la intensidad medida en el patrón. Castaing propuso que, para una aproximación razonable

$$\frac{C_i}{C_{(i)}} = [k] \frac{I_i}{I_{(i)}} \quad (4.1)$$

Donde k es un factor de sensibilidad que tiene en cuenta la diferencia entre las intensidades de rayos X generados y medidos para la muestra desconocida y el patrón de referencia, las contribuciones a k vienen a partir de tres efectos.

Z: El número atómico

A: La absorción de rayos X dentro de la muestra.

F: La fluorescencia de rayos X dentro de la muestra.

En el procedimiento de corrección de microanálisis en muestras masivas (*bulk*) a menudo se hace referencia a la corrección **ZAF**. Los cálculos necesarios, han sido perfeccionados a través de los años desde que Castaing los señalara por primera vez.

Pronto se dieron cuenta de que si una muestra delgada transparente a los electrones se utiliza en lugar de una muestra *bulk*, entonces el procedimiento de corrección podría ser simplificado debido a que, una primera aproximación, los factores **A** y **F** pueden ser ignoradas y sólo la corrección **Z** sería necesaria. Además, si se utilizan muestras delgadas, el volumen analizado sería sustancialmente reducido, lo que da una resolución espacial mucho mejor.

Técnica Cliff-Lorimer.

Cliff y Lorimer [37] mediante una simplificación del método de Castaing encontraron que la cuantificación para muestras delgadas era posible relacionando las concentraciones e intensidades entre pares de elementos de la misma muestra y el factor de sensibilidad *k* es determinado mediante la muestra patrón.

Para dos elementos A y B de un sistema binario, la relación entre las concentraciones se puede escribir

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (4.2)$$

El factor k_{AB} es determinado para diferentes pares de elementos.

Además de las correcciones por absorción, fluorescencia y número atómico, (**ZAF**) las intensidades están afectadas por las características del detector y microscopio electrónico; las condiciones de operación, la preparación de las muestras, la geometría detector-microscopio-muestra, el método de integración de las intensidades y el restado del fondo de cada pico, etc. entre las variables principales. Para poder hacer uso de la técnica Cliff Lorimer de manera eficiente, es necesario conocer como afectan cada uno de estos parámetros para optimizar las intensidades. Para que el método tenga validez las condiciones en las que se obtuvieron las constantes *k* han de mantenerse para pueda ser aplicado a muestras similares.

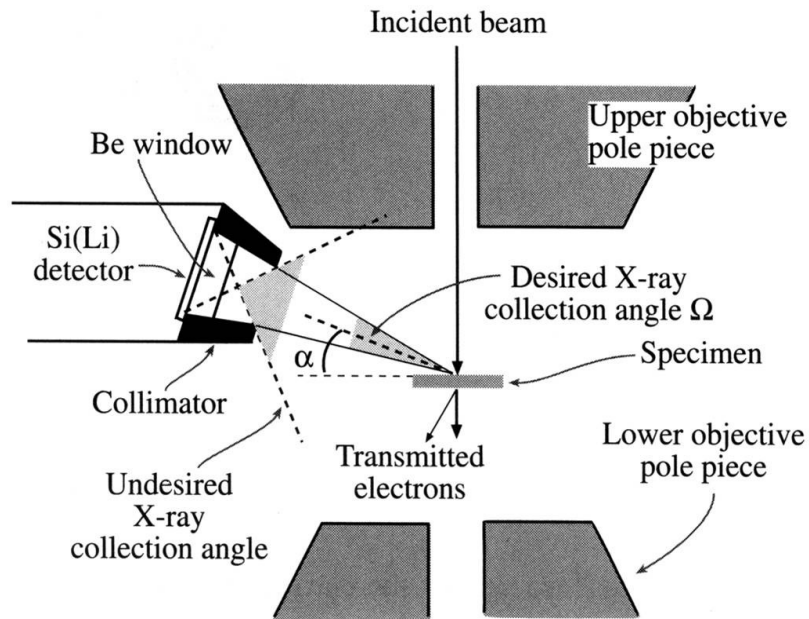


Figura 4.4 Esquema de la posición de un detector en un Microscopio de Transmisión.

La disposición del detector de rayos X y la muestra dentro de un microscopio de transmisión se esquematiza en la figura 4.4, la geometría detector-microscopio-muestra busca optimizar la intensidad de los picos. Los electrones del haz incidente (*incident beam*) al interactuar con la muestra (*specimen*) producen rayos X característico en todas direcciones, los rayos X colectados corresponden a aquellos que llegan al detector en el ángulo sólido Ω y que provienen de la muestra (*desired X-ray collection angle Ω*), sin embargo en el detector dada la geometría de la ventana de colección (*Be window*) y colimador (*Collimator*) pueden llegar rayos X no deseados (*undesired X-ray collection angle*) que no son producidos en la muestra. Estos rayos X entre otras fuentes pueden producirse por la interacción de los electrones transmitidos (*transmitted electrons*) con las piezas polares de la lente objetivo (*upper and lower objective pole piece*) [38].

Otra fuente de rayos X no deseados puede producirse por los electrones retrodispersados (*back-scattered electrons*) del haz incidente y del haz transmitido que interactúan con la muestra y las piezas polares de la lente objetivo (*upper and lower*) figura 4.5. La muestra genera X espureos debido a la fluorescencia (*continuum flouresced spurious X-ray*) que se generan dentro de ella misma.

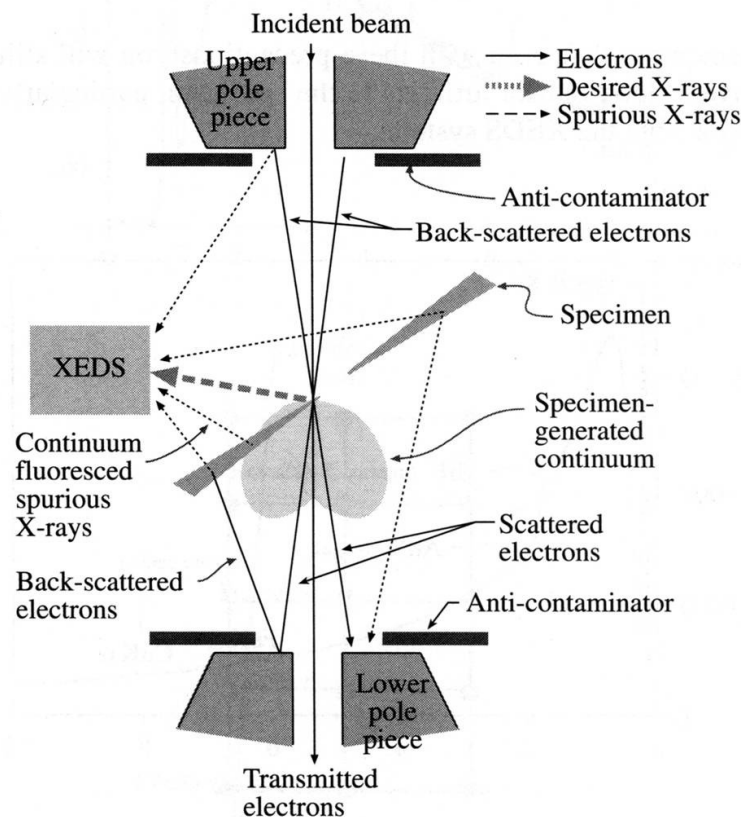


Figura 4.5 Rayos X espureos producidos en un microscopio electrónico de transmisión.

4.2.1 Portamuestras y montaje.

Los “portamuestras” facilitan la ubicación de la muestras en el camino del haz incidente en un microscopio de transmisión. Para realizar microanálisis de rayos X hay que tener en cuenta la ubicación de las muestras dentro del portamuestra y más específicamente de la zona que se desea estudiar. Conociendo la geometría detector-microscopio y la ubicación del portamuestra dentro del microscopio, el montaje de la muestra dentro del portamuestra se debe realizar de tal manera que la zona de interés quede enfrentada al detector de rayos X.

En este estudio se trabajo con dos portamuestras, en las figuras 4.6 y 4.7 se esquematiza la zona del portamuestra donde va colocada la muestra. Mas allá de las características específicas de cada portamuestra la ubicación de la muestra en ambos fue la misma, siempre buscando que la zona de interés quede enfrentada al detector.

En el portamuestra Doble Tilt Ultra TWIN holder PHILIPS PW 6595/55 el montaje de la muestra se realiza con un clip sujetador de tres pines (figura 4.6). Adicionalmente para muestras muy delgadas se puede poner un anillo de cobre para fijar mejor la muestra.

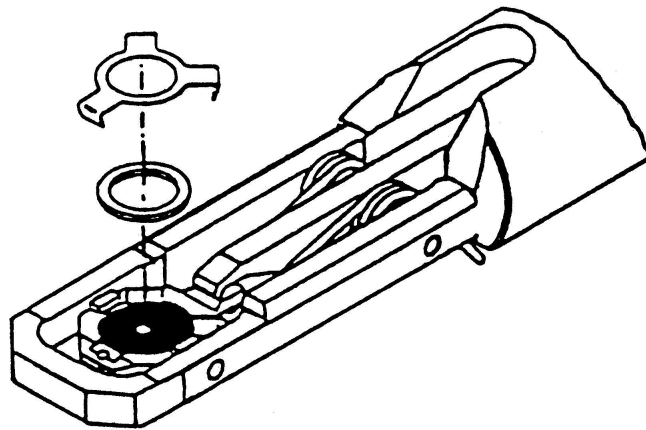


Figura 4.6 Portamuestra Doble Tilt Ultra TWIN holder PHILIPS PW 6595/55

En el portamuestra Double Tilt Analytical Holder Model 646 GATAN el montaje de la muestra se realiza mediante un hexring (figura 4.7) que es enroscado al portamuestra sujetando la muestra. Este portamuestras esta diseñado especialmente como portamuestras de bajo fondo para realizar microanálisis ya que el soporte e implementos para sujetar la muestra estan fabricados de berilio.

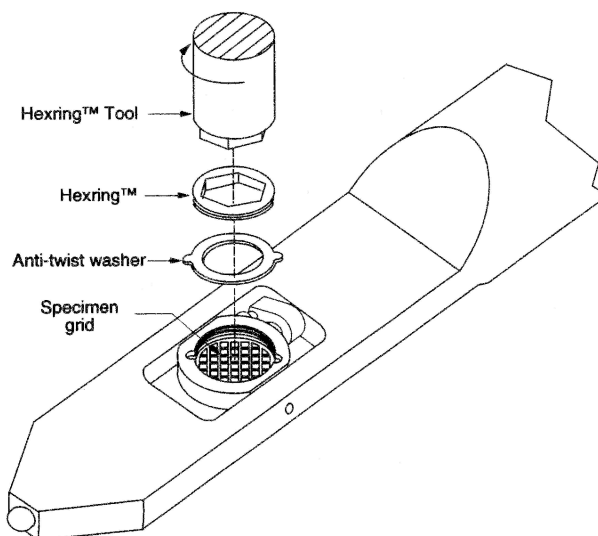


Figura 4.7 Portamuestras Double Tilt Analytical Holder Model 646 GATAN

4.2.2 Absorción.

Los rayos X producidos en el interior de la muestra tienen que recorrer cierta distancia hasta llegar a la superficie, y se conoce como distancia de absorción. Como podemos observar en la figura 4.8 esta distancia puede ser mayor o menor dependiendo de la zona elegida con relación al agujero y la inclinación de la muestra.

Para minimizar los efectos de absorción:

- La zona de interés debe ser lo mas delgada posible, tiene que quedar enfrenteada (opuesta) al detector y el análisis tiene que realizarse lo mas cerca del borde del agujero.
- El haz incidente tiene que ser “pequeño” de modo de no iluminar zonas “gruesas”. Aquí hay un compromiso entre resolución y cuentas por segundo que llegan al detector.

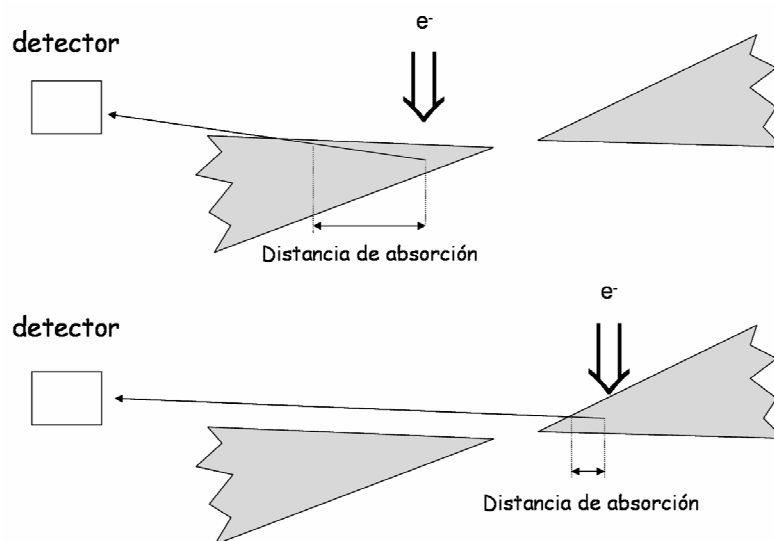


Figura 4.8 Efectos de absorción

En este estudio como es conocida la geometría microscopio-portamuestra para lograr que la zona de interés quede enfrenteada al detector la muestra es rotada 15° positivo en el ángulo alfa para ambos portamuestras y para evitar los efectos de absorción antes descritos se busca una región del agujero con la máxima coordenada Y, (según figura 4.9) que nos asegura una distancia menor de absorción para los rayos X generados dentro de la muestra.

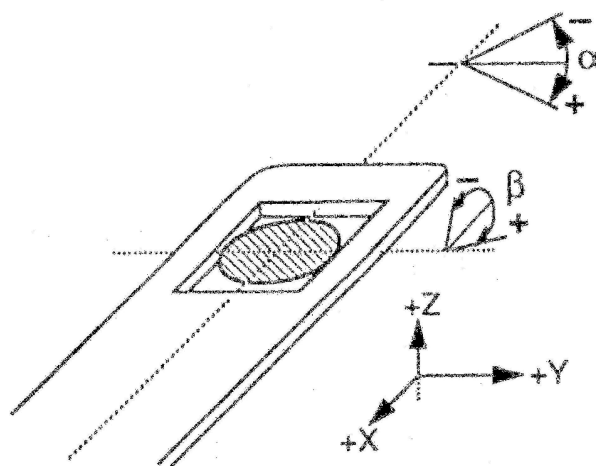


Figura 4.9 Esquema de los movimientos y ángulos de los portamuestras.

Por otro lado, los efectos de absorción dependen de la energía de los rayos X. Los rayos X de menor energía se absorben más, por lo tanto en muestras de CuAlNi hay que considerar efectos de absorción en la línea K del Al.

4.2.3. Espesor.

El efecto de absorción es mayor a mayores espesores, pero no siempre se tiene el espesor en cada zona que se realiza el microanálisis y medir el espesor para cada zona sería demasiado engorroso. Una manera indirecta de evaluar el espesor es a través de las cuentas por segundo (CPS) que se registran en el detector. Mayor cuentas por segundo indica que más rayos X están siendo detectados debido a que un mayor volumen de la muestra está siendo iluminado y para zonas con el mismo haz incidente corresponde a espesores mayores.

Si la corriente del haz es constante y la absorción es baja, el valor de CPS es lineal con el espesor. En la figura 4.10 se grafica el número de CPS en el detector y la intensidad del pico $K\alpha$ del cobre en función de la distancia alejada del agujero. Esta distancia se puede considerar proporcional al espesor para zonas delgadas en forma de cuña.

En este trabajo consideramos que el número de cuentas por segundo y la intensidad del pico $K\alpha$ del cobre son proporcionales al espesor de la muestra.

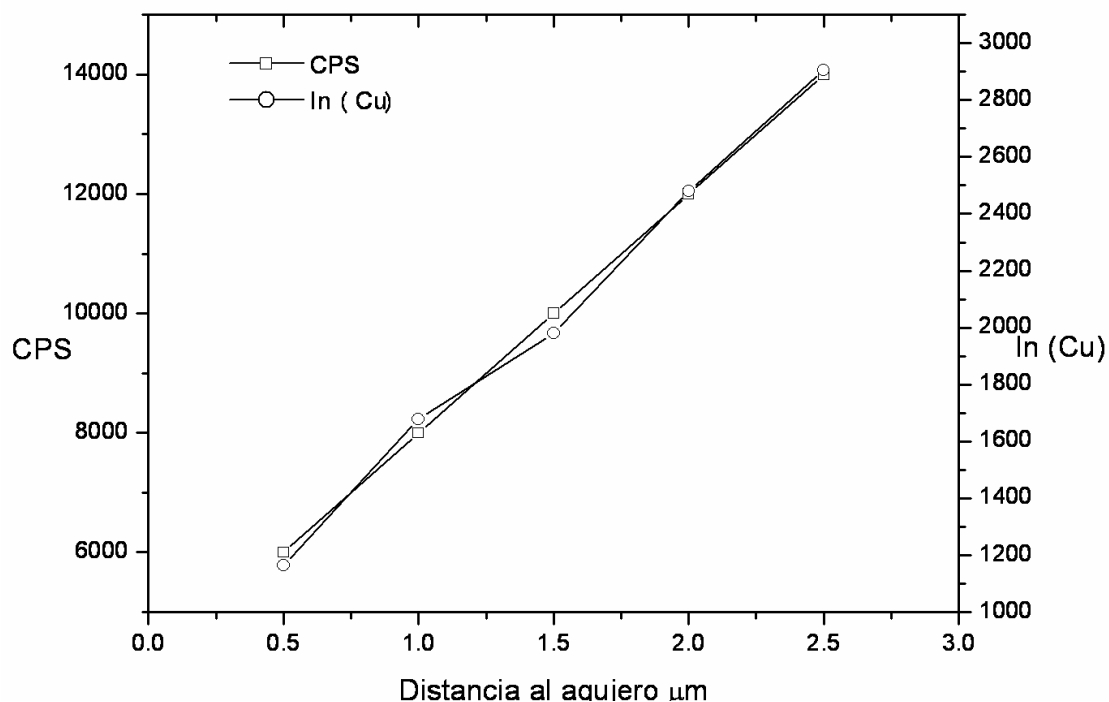


Figura 4.10 Efecto del espesor en el número de cuentas por segundo **CPS** y la intensidad del pico de cobre **$\ln(\text{Cu})$** .

4.2.4 Intensidades.

Las películas delgadas eliminan los problemas de absorción y fluorescencia y por lo general esto lleva a un número relativamente reducido de rayos X por electrones incidentes, en comparación con muestras *bulk*. Este efecto se ve agravado por el pequeño ángulo de colección del detector. El resultado final es que la estadística de las cuentas es la principal fuente de error en la cuantificación. La mejor forma de limitar estos errores es utilizar una fuente de mayor brillo de electrones, y muestras más densas o gruesas, a menos que la absorción sea el problema, o la resolución espacial sea primordial. En cualquier caso, se debería tomar espectros durante tiempos largos, y teniendo en cuenta que el movimiento (*drift*) y / o contaminación de la muestra no comprometan los datos y la muestra.

Los resultados experimentales muestran que las cuentas de rayos X en el espectro obedece a una estadística Gaussiana, esto nos permite aplicar simples estadísticas para deducir de la exactitud de cualquier cuantificación.

Habida cuenta de que los picos característicos son de comportamiento gaussiano, entonces la desviación estándar σ se obtiene de la siguiente forma.

$$\sigma = N^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

Donde N es el número de los cuentas en el pico sobre el fondo, es característico de la curva gaussiana que entre el valor medio de las N medidas y entre $\pm \sigma$ se encuentra el 67% de las medidas, para $\pm 2\sigma$ y $\pm 3\sigma$ se encuentra el 95% y 99.7% de las medidas.

Aplicando la condición $\pm \sigma$ el error relativo en cualquiera de las medidas es

$$\text{Error Relativo} = \frac{\sqrt{N}}{N} 100\% \quad (4.4)$$

De la ecuación 4.4 vemos que para obtener un error relativo menor a 1% en la intensidad de los picos debemos tener más de 10000 cuentas por cada pico.

Para asegurarnos de estar debajo de este error relativo del 1% en cada pico durante la adquisición de los espectros, se debe manejar el tiempo de adquisición del espectro (*Lsec*) en función del pico con menor intensidad que nos interesa cuantificar, de tal manera que el número de cuentas supere o iguale las 10000 cuentas.

A modo de ejemplo en la tabla 4.2 mostramos el reporte del programa para una muestra de CuAlNi. Entre otros datos podemos observar el tiempo de medición (*Lsec*) y las intensidades para cada pico (*Net Inte.*) que para el Ni corresponde a 73.75 cuentas por segundo. Si queremos saber las cuentas totales debemos de multiplicar por el tiempo de medición, que para este espectro es de 150 segundos, dando cerca de 11000 cuentas para el pico de Ni asegurándonos un error cercano al 1%, el error relativo para cada pico (*Inte Error*) se muestra también en el reporte y es otra manera de asegurarse de estar por encima de las 10000 cuentas por pico. Para las aleaciones de CuAlNi de este trabajo se midieron las intensidades de los picos $K\alpha$ de Cu, Ni y Al, a los cuales nos referiremos como picos K para simplificar la notación.

Para este estudio se aseguro de trabajar con espectros con errores relativos menores a 0.5% para el Cu, 1.5% para el Ni y 1% para el Al.

<i>Thin Apx</i>				
<i>KAB Set : User, Elements</i>				
<i>Element</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atomic %</i>		
<hr/>				
<i>AlK</i>	<i>9.7</i>	<i>20.1</i>		
<i>NiK</i>	<i>6.7</i>	<i>6.4</i>		
<i>CuK</i>	<i>83.6</i>	<i>73.5</i>		
<i>Total</i>	<i>100.0</i>	<i>100.0</i>		
<hr/>				
<i>Element</i>	<i>Net Inte.</i>	<i>Backgrd</i>	<i>Inte. Error</i>	<i>P/B</i>
<hr/>				
<i>AlK</i>	<i>202.97</i>	<i>27.13</i>	<i>0.65</i>	<i>7.48</i>
<i>NiK</i>	<i>73.75</i>	<i>11.44</i>	<i>1.09</i>	<i>6.45</i>
<i>CuK</i>	<i>835.42</i>	<i>11.37</i>	<i>0.29</i>	<i>73.45</i>
<hr/>				
<i>E:\EXPERIMENTAL\TEM\2007\07-11-01\E10-001.spc</i>				
<i>Label :E10-001</i>				
<i>Acquisition Time : 10:10:59 Date : 1-Nov-2007</i>				
 <i>kV: 200.00 Azimuth: 90.00 Elevation: 20.00 AmpT: 12.8</i>				
<i>Det Type:SUTW, Sapphire Res: 149.57 Lsec: 150</i>				

Tabla 4.2 Modelo de reporte para una muestra de CuAlNi.

4.2.5 Toma de datos.

Teniendo en cuenta lo sensible del factor k a las diferentes variables que afectan la medición de la intensidad, la obtención de los espectros de la muestra de referencia y de las muestras a estudiar se realizaron bajo las mismas condiciones.

Condiciones de las muestras:

- Mismo pulido electroquímico.
- Sin anillo de cobre.

Condiciones del detector:

- 5 Ev/Canal.
- Amp. Time 12.8 μ s.

Condiciones del Microscopio:

- Voltaje de operación: 200KeV
- Spot size 3.(diámetro nominal 85nm)
- Aumento: 35000x
- Sin apertura de objetivo.
- Condensadora diámetro=100 μ m (C2=2).

Condiciones del microanálisis:

- Zona iluminada: 1 μ m de diámetro.
- Ángulos: $\alpha = 15^\circ$; $\beta = 0^\circ$.
- Se uso el mismo portamuestra.

Condiciones de análisis del espectro:

- Restado del fondo automático (programa Génesis).
- Integración de los picos automático (programa Génesis).

Los rayos X espureos contribuyen a las intensidades del espectro y al no provenir de la muestra generan un error sistemático en el análisis y procesamiento de los datos, para considerar cuan significativa es esta contribución y poder restarla del espectro que se desea medir, asumimos que toda la contribución de los rayos X espureos es equivalente a la producida en el agujero cercano a donde se realizo la medición. Bajo esta suposición la toma de datos se realiza sistemáticamente en la muestra y en el agujero cercano a la medición, (figura 4.11) bajo las mismas condiciones y el efecto de los rayos X espureos se evita restando ambos espectros.

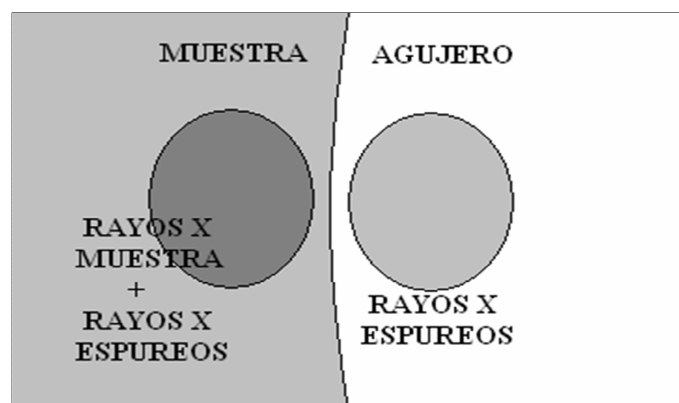


Figura 4.11 Esquema de la toma de datos y contribución de los rayos X espureos.

4.3 Calibración de la técnica de EDS en el TEM.

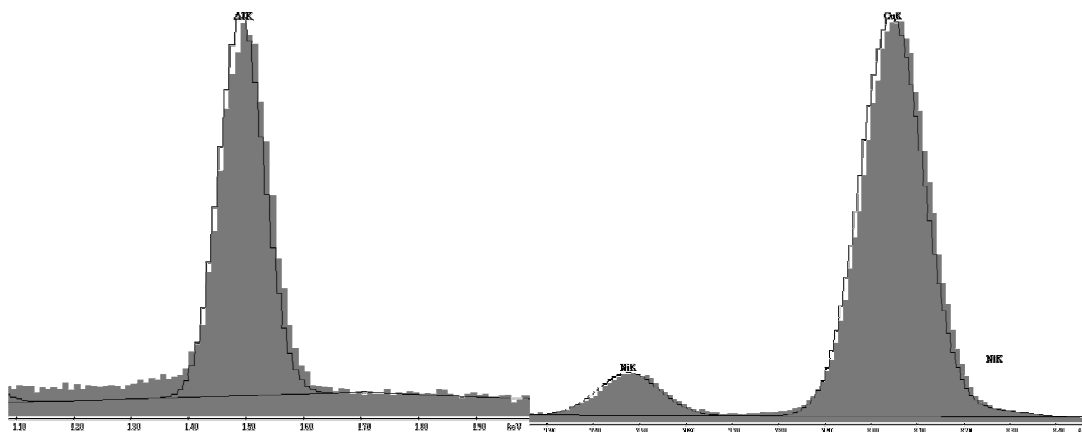
Para realizar cálculo de $k_{Ni\ Cu}$ y $k_{Al\ Cu}$ a partir de datos de intensidad de los picos K_{α} de Cu Ni y Al en una aleación de composición conocida hay que tener en cuenta dos aspectos más: la calibración en energía del espectro y la elección del portamuestra.

4.3.1 Calibración de energía.

La Calibración en energía debe hacerse para cada combinación de la constante de tiempo y eV. por canal que se vaya a utilizar. El programa almacena todos los diferentes conjuntos de valores de calibración.

¿Cuándo calibrar?

Los efectos de la mala calibración se ven reflejados en el fracaso de la identificación de los picos principales de los elementos en un espectro. Esto conduce a resultados inexactos en la cuantificación. Con el fin de mejorar el análisis de los datos de rayos X, el sistema debe estar calibrado en energía. La curva de ajuste puede utilizarse como indicador si el sistema esta calibrado o no. Cuando la curva de ajuste es inadecuada en la mayoría de los principales picos es una clara señal de que el sistema necesita ser calibrado. En este trabajo se vio la necesidad de calibrar en energía ya que la curva de ajuste para los picos de Cu, Al y Ni eran inadecuadas como podemos observar en la figura 4.12.



Muestras de calibración.

El método recomendado para la calibración utiliza las líneas del AlK y del CuK. (se pueden utilizar otras muestras que proporcionen picos que se separen extensamente para cubrir el rango de energía que se quiere calibrar). Una muestra de calibración de cobre y de aluminio se utiliza generalmente para la calibración.

En este trabajo debido a que muestras de estudio son aleaciones de Cu Al y Ni, como muestras de calibración se utilizaron estas mismas muestras de estudio. Se realizó la calibración en energía de manera automática para las combinaciones de constante de tiempo y eV por canal utilizada en este trabajo, también se verificó que esta calibración se mantuviera durante la toma de datos observando una buena curva de ajuste para cada espectro a analizar.

4.3.2 Elección de portamuestra.

Otro de los aspectos a tener en cuenta para una buena colección de espectros es la elección adecuada del portamuestra. Para este estudio y en el laboratorio se disponía de los siguientes portamuestras:

- PHILIPS: Doble Tilt Ultra TWIN holder PHILIPS PW 6595/55
- GATAN: Double Tilt Analytical Holder Model 646

El efecto del portamuestra en el espectro lo analizamos observando una muestra bajo las mismas condiciones en ambos portamuestras. En la figura 4.13 podemos observar ambos espectros obtenidos. Si bien la muestra analizada es una aleación de CuAlNi ambos espectros revelan la presencia de otros elementos (B, C, Co, Fe), en mayor o menor intensidad dependiendo del portamuestra. Como ya hemos mencionado anteriormente esto es debido al efecto de los rayos X espureos producidos.

Para tener un criterio de comparación entre ambos portamuestras se determino cuán significativo es la señal de los rayos X espureos. Para esto se tomaron datos en la muestra y en el agujero próximo y luego se compararon las intensidades. En la tabla 4.3 mostramos la relación entre las intensidades de los picos K en el agujero y en la

muestra, cabe notar que el portamuestra Phillips comparado con el portamuestras GATAN tiene el doble intensidad en el agujero en los picos del CuK y del NiK, mientras que con respecto al pico AlK se podría decir que tiene idéntico efecto.

Debido a estas consideraciones en el desarrollo de este trabajo se utilizó el portamuestra GATAN. Cabe destacar que la intensidad de la señal en el agujero se reduce un orden de magnitud en las muestras obtenidas a partir de films.

$\% I_{\text{Agujero}}/I_{\text{Muestra}}$	Cu	Al	Ni
Philips	24	1.3	24.
Gatan	10	1	11

Tabla 4.3 Comparación de portamuestras. Relación entre las intensidades agujero-muestra.

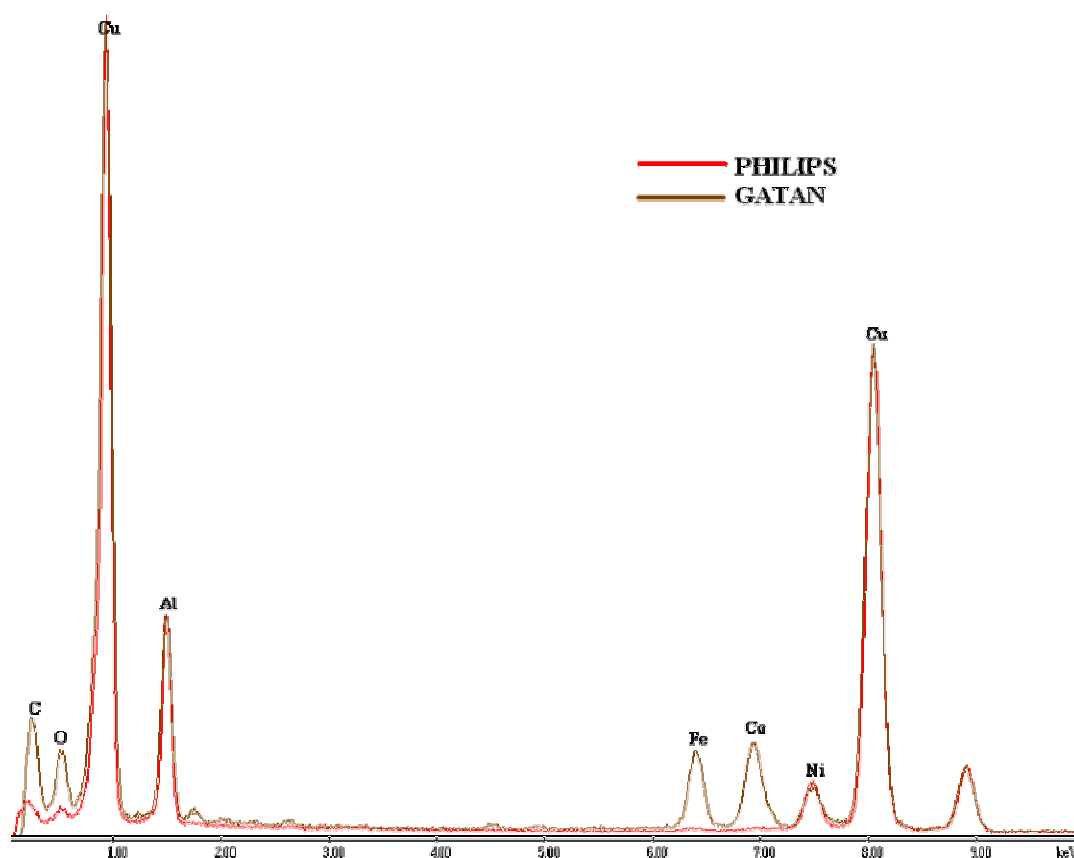


Figura 4.13 Comparación de espectros para una misma muestra obtenidos con diferentes portamuestras.

4.3.3 Calibración k_{AB} por medición experimental.

La calibración de los parámetros k mediante la técnica Cliff-Lorimer (ecuación 4.2) necesita una buena calidad en la colección de espectros, para obtener la relación de intensidades y también se necesita una muestra patrón adecuada. Los factores que influyen en la intensidad de los picos fueron expuestos a lo largo de este capítulo a continuación se justificará la elección de la muestra patrón para luego realizar la calibración.

Muestra patrón.

La elección o fabricación de una muestra patrón adecuada debe realizarse conociendo la composición y en el mejor de los casos con una composición similar a las muestras que se desean estudiar.

Para este estudio se tomo como muestra patrón una aleación de CuAlNi, de la cual se conoce la composición de fabricación:

Cu: 80.95 wt%
Al: 13.55 wt%
Ni: 5.5 wt%

Esta aleación en particular ha sido estudiada debido a la presencia de la transformación martensítica que ocurre a una temperatura M_s que ha sido relacionada con la composición [10] mediante la siguiente ecuación:

$$M_s [^{\circ}\text{C}] = 2433 - 169.9 \text{ wt\% Al} - 19.1 \text{ wt\% Ni} \quad (4.5)$$

Ó equivalentemente

$$M_s [^{\circ}\text{C}] = -14557 + 169.9 \text{ wt\% Cu} + 150.8 \text{ wt\% Ni} \quad (4.6)$$

Dando para esta composición un temperatura de transformación $M_s = 26^{\circ}\text{C}$.

Una manera experimental de determinar esta temperatura de transformación es a través de ensayos de resistividad, en la figura 4.14 se muestra las curvas de resistividad y la temperatura M_s experimental obtenidas para esta aleación.

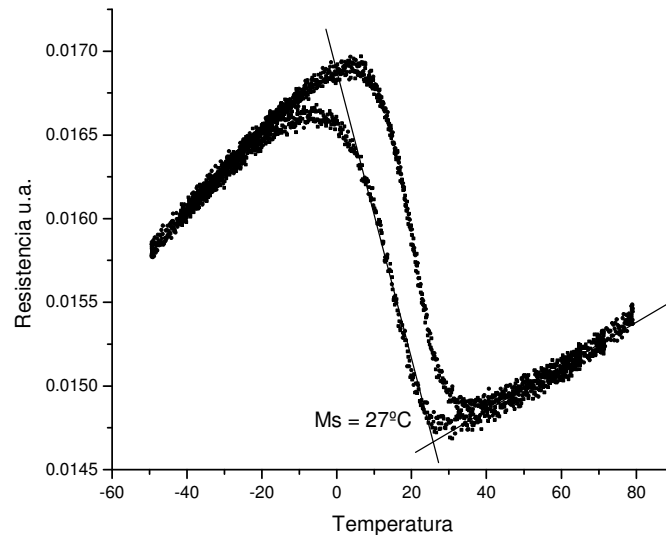


Figura 4.14 Determinación de la temperatura de transformación de la muestra patrón por resistividad.

La temperatura de transformación martensítica para esta aleación medida experimentalmente fue 27°C y la nominal (obtenida por la fórmula 4.5) fue 26°C , esta concordancia se traduce en una buena determinación de la composición de la muestra patrón.

Para estimar la incerteza en la composición se la limitó a valores que dieran una variación de M_s menor a 5°C . Esto se traduce en una incerteza en la composición dada por:

Cu: $(81.0 \pm 0.3) \text{ wt\%}$
Al: $(13.55 \pm 0.04) \text{ wt\%}$
Ni: $(5.5 \pm 0.3) \text{ wt\%}$

Se preparo una muestra para TEM de esta aleación primero cortando y devastando con lija 600 hasta tener un disco de 3mm de diámetro, luego se redujo el espesor y finalmente se realizo un pulido electroquímico con el mismo electrolito utilizado para las muestras de estudio.

Cálculo de los factores de Cliff Lorimer.

Al aplicar la relación Cliff Lorimer (ecuación 4.2) para un sistema ternario (CuAlNi) son dos los parámetros k a calibrar

$$k_{AlCu} = \frac{C_{Al}}{C_{Cu}} \cdot \frac{I_{Cu}}{I_{Al}} \quad (4.7)$$

$$k_{NiCu} = \frac{C_{Ni}}{C_{Cu}} \cdot \frac{I_{Cu}}{I_{Ni}} \quad (4.8)$$

De la composición de la muestra patrón tenemos:

$$\frac{C_{Al}}{C_{Cu}} = 0.1673 \pm 0.0009$$
$$\frac{C_{Ni}}{C_{Cu}} = 0.068 \pm 0.004$$

Para calcular la intensidad de los picos de EDS en la muestra patrón se usaron los datos medidos con portamuestra de bajo fondo en el microscopio CM200 operado a 200kV. En cada espectro, la incerteza en la medición de la intensidad de los picos fue menor al 0.5% en Cu, 1.5% en Ni y 1% en Al.

La relación de las intensidades de los picos AlK y NiK con respecto a la intensidad del pico CuK se muestran en la figura 4.15 y 4.16. Esta relación se grafica en función de la intensidad del pico CuK α ya que al despreciar efectos de absorción para esta energía resulta ser proporcional al espesor.

En la relación de la intensidad del pico de AlK con la intensidad del CuK se observa en la figura 4.15 una dependencia lineal con el espesor (intensidad del pico CuK) indicando que los efectos de absorción tienen que ser tenidos en cuenta para el aluminio. Para el Pico de NiK en la figura 4.16 no se observan efectos del espesor.

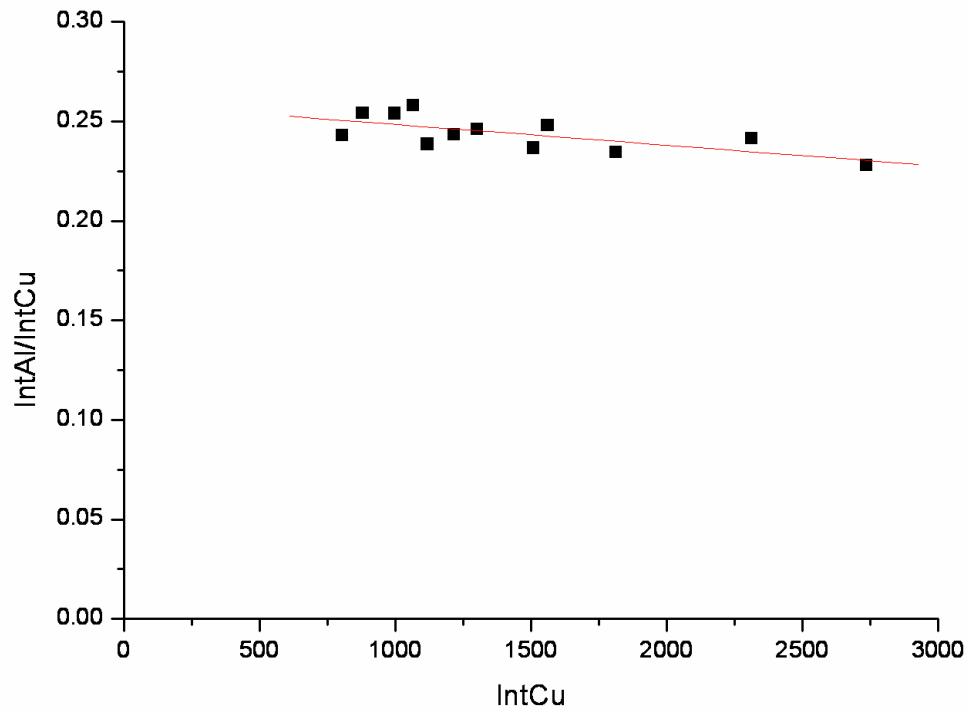


Figura 4.15 Razón entre la intensidad del AlK y CuK en función de la intensidad de CuK.

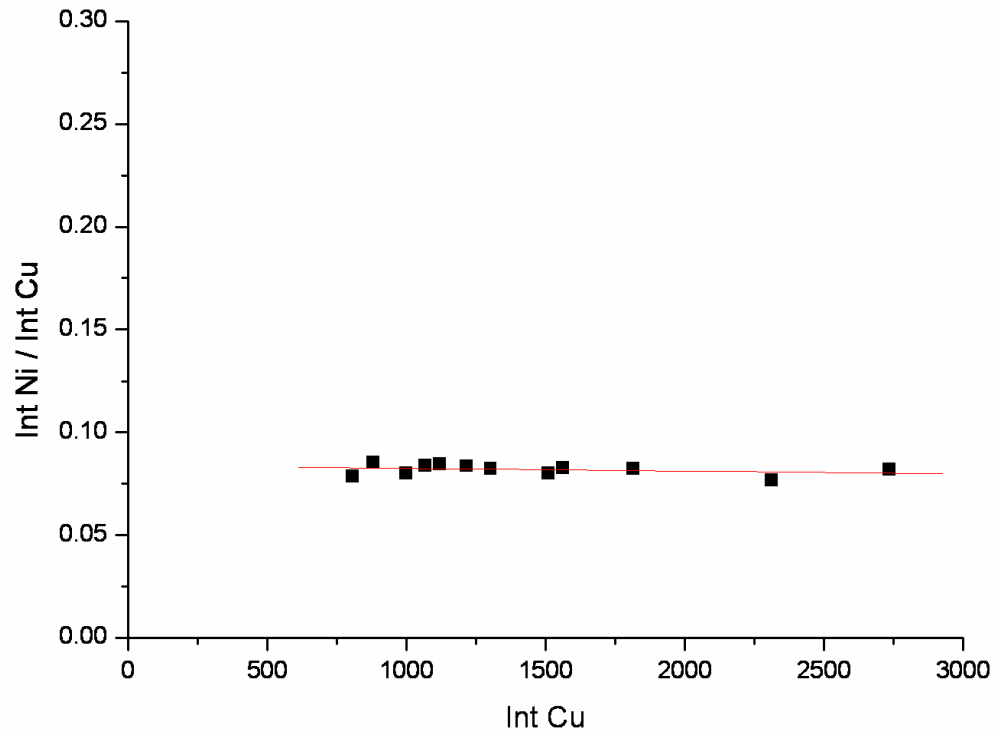


Figura 4.16 Relación entre las intensidades de NiK y CuK en función de la intensidad CuK

Realizando un ajuste lineal por cuadrados mínimos se obtuvo:

$$\frac{Int(Al)}{Int(Cu)} = A + B.Int(Cu) \quad (4.9)$$

$$\text{Con } A = 0.259 \pm 0.006 \quad \text{y } B = (-1.0 \pm 0.4) 10^{-5}$$

$$\frac{Int(Ni)}{Int(Cu)} = C + D.Int(Cu) \quad (4.10)$$

$$\text{Con } C = 0.084 \pm 0.002 \quad \text{y } D = (-0.1 \pm 0.2) 10^{-5}$$

Las pendientes tienen en cuenta efectos de absorción a medida que aumenta el espesor. Para eliminar los efectos de absorción, se toma el valor del cociente extrapolando a espesor nulo, teniéndose entonces:

$$\frac{I_{Al}}{I_{Cu}} = 0.259 \pm 0.006$$

$$\frac{I_{Ni}}{I_{Cu}} = 0.084 \pm 0.002$$

Conociéndose de la muestra patrón el cociente entre las composiciones y de los espectros de la el cociente de las intensidades el calculo de los factores de Cliff-Lorimer se realiza aplicando las ecuaciones 4.7 y 4.8., obteniéndose.

$$k_{AlCu} = 0.65 \pm 0.02$$

$$k_{NiCu} = 0.81 \pm 0.05$$

Estos resultados son válidos para los picos $K\alpha$, portamuestra Gatan y TEM operando a 200 KeV.

Los valores de tablas son:

$$k_{AlCu} = 0.48$$

$$k_{NiCu} = 0.91$$

Es decir, los valores obtenidos para k_{NiCu} y k_{AlCu} resultan ser 11% menor y 35% mayor respectivamente que los valores en tablas.

4.4 Método de medición de la composición.

4.4.1 Corrección de la intensidad de Aluminio por absorción.

Como hemos visto en la calibración para las intensidades del pico de AlK ($I_t(Al)$) se tiene que realizar correcciones de absorción por espesor (t), la intensidad tiene que ser extrapolada a espesor cero ($I_0(Al)$), esta corrección se realiza mediante el coeficiente de absorción del aluminio (μ_{Al}).

$$\frac{I_t(Al)}{I_0(Al)} = e^{-\mu_{Al}t} \quad (4.11)$$

Considerando que la absorción para el aluminio es pequeña y que el espesor es proporcional a la intensidad del pico de cobre, la expresión 4.11 puede aproximarse por:

$$\frac{I_t(Al)}{I_0(Al)} = 1 - \mu \cdot I_{Cu}(t) \quad (4.12)$$

Donde μ difiere de μ_{Al} por unas constantes.

El valor de μ está dado por

$$\mu = -\frac{B}{A} = (4 \pm 2)10^{-5}$$

Donde A y B están dados en la ecuación 4.9.

Podemos definir un factor f en función del espesor ($Int(Cu)$), que al multiplicar por la intensidad del AlK ($Int(Al)$) nos de el valor extrapolado de la intensidad del aluminio a espesor cero ($Int_0(Al)$).

$$f = 1 + \mu \cdot Int(Cu) \quad (4.13)$$

$$Int_0(Al) = f \cdot Int(Al) \quad (4.14)$$

4.4.2 Cálculo de la composición.

Se definen los parámetros α y β que son las razones entre las composiciones de Al y Ni con respecto a la composición de Cu. Usando 4.2 y 4.14 se obtiene:

$$\alpha = \frac{C_{Al}}{C_{Cu}} = k_{AlCu} \frac{Int_0(Al)}{Int(Cu)} = k_{AlCu} f \frac{Int(Al)}{Int(Cu)} \quad (4.15)$$

$$\beta = \frac{C_{Ni}}{C_{Cu}} = k_{NiCu} \frac{Int(Ni)}{Int(Cu)} \quad (4.16)$$

Para calcular la composición de las muestras se tiene que resolver el sistema de tres ecuaciones con tres variables formado por las razones α y β y la suma de las composiciones ($C_{Cu} + C_{Al} + C_{Ni} = 1$), obteniéndose:

$$C_{Cu} = \frac{1}{1 + \alpha + \beta} \quad (4.17)$$

$$C_{Al} = \frac{\alpha}{1 + \alpha + \beta} \quad (4.18)$$

$$C_{Ni} = \frac{\beta}{1 + \alpha + \beta} \quad (4.19)$$

La propagación de errores esta presente en todo proceso de medición, se realiza el cálculo de errores para los parámetros y composiciones calculadas para ambas muestras.

Los parámetros α y β son mediciones intermedias en el cálculo de la composición, se realizo el cálculo de errores mediante:

$$\frac{S\alpha}{\alpha} = \sqrt{\left(\frac{SK_{AlCu}}{K_{AlCu}}\right)^2 + \left(\frac{Sf}{f}\right)^2 + \left(\frac{SInt(Cu)}{Int(Cu)}\right)^2 + \left(\frac{SInt(Al)}{Int(Al)}\right)^2} \quad (4.20)$$

$$\frac{S\beta}{\beta} = \sqrt{\left(\frac{SK_{NiCu}}{K_{NiCu}}\right)^2 + \left(\frac{SInt(Cu)}{Int(Cu)}\right)^2 + \left(\frac{SInt(Ni)}{Int(Ni)}\right)^2} \quad (4.21)$$

El calculo de errores de las composiciones se realizo a partir de las ecuaciones 4.17, 4.18 y 4.19. Que al depender de los parámetros α y β el cálculo de errores se realizó utilizando

$$S_{Ci} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_i}{\partial \alpha} S_\alpha\right)^2 + \left(\frac{\partial C_i}{\partial \beta} S_\beta\right)^2} \quad (4.22)$$

Donde i=Cu, Al y Ni obteniéndose respectivamente para cada elemento

$$S_{CCu} = \sqrt{\left(\frac{1}{(1+\alpha+\beta)^2} S_\alpha\right)^2 + \left(\frac{1}{(1+\alpha+\beta)^2} S_\beta\right)^2} \quad (4.23)$$

$$S_{CAI} = \sqrt{\left(\frac{1+\beta}{(1+\alpha+\beta)^2} S_\alpha\right)^2 + \left(\frac{\alpha}{(1+\alpha+\beta)^2} S_\beta\right)^2} \quad (4.24)$$

$$S_{CNI} = \sqrt{\left(\frac{\beta}{(1+\alpha+\beta)^2} S_\alpha\right)^2 + \left(\frac{1+\alpha}{(1+\alpha+\beta)^2} S_\beta\right)^2} \quad (4.25)$$

4.5 Resultados.

4.5.1 Muestras.

Una vez calibrado el equipo se determino la composición de dos muestras de una película de CuAlNi crecida por sputtering y sin tratamiento térmico, para eso se tomaron muestras del centro y del borde de la película. En la figura 4.17 se tiene un esquema de la ubicación de las muestras tomadas, la distancia entre el centro y el borde es de 1cm aproximadamente.

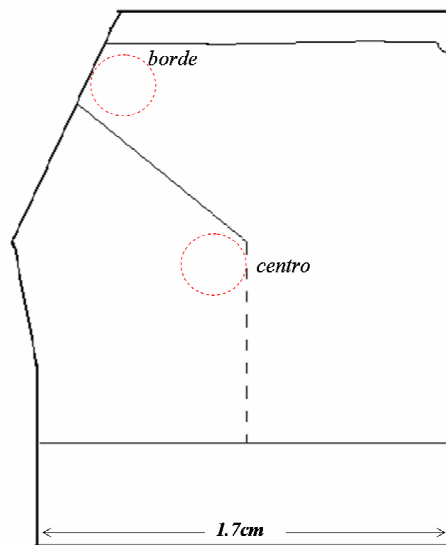


Figura 4.17 Esquema de las posiciones de las muestras estudiadas en el sustrato.

Las muestras al ser películas delgadas facilitan su preparación para ser observadas en el TEM, se cortaron discos de 3mm de espesor aproximadamente luego se les realizó pulido electroquímico.

La recolección de los espectros se realizó bajo las mismas condiciones en que se realizó a la muestra patrón para que el método Cliff-Lorimer pueda ser aplicado. Se tomaron datos muestra-agujero para corregir el aporte de los rayos X espureos.

El procesamiento de los espectros: restado del fondo y la señal del agujero y cálculo de las intensidades se realizó de manera automática con el programa EDAX GENESIS.

4.5.2 Representatividad de los datos.

Para la muestra del borde se colectaron 16 espectros en pares (muestra-agujero) a lo largo de 190 μ m, como se muestra en la figura 4.18.

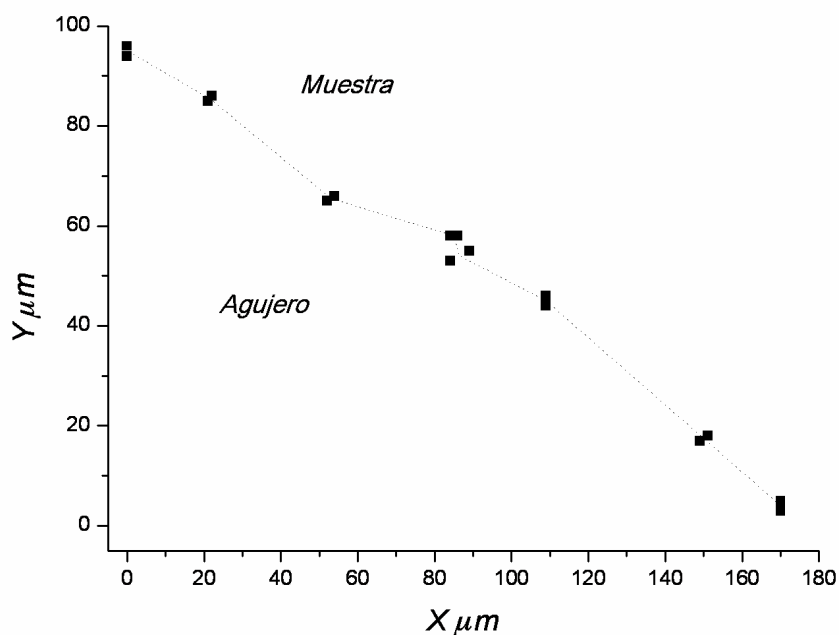


Figura 4.18 .Dispersión de datos en la muestra del borde.

Para la muestra del centro se colectaron 18 espectros en pares (muestra-agujero) a lo largo de 100 μ m, como se muestra en la figura 4.19.

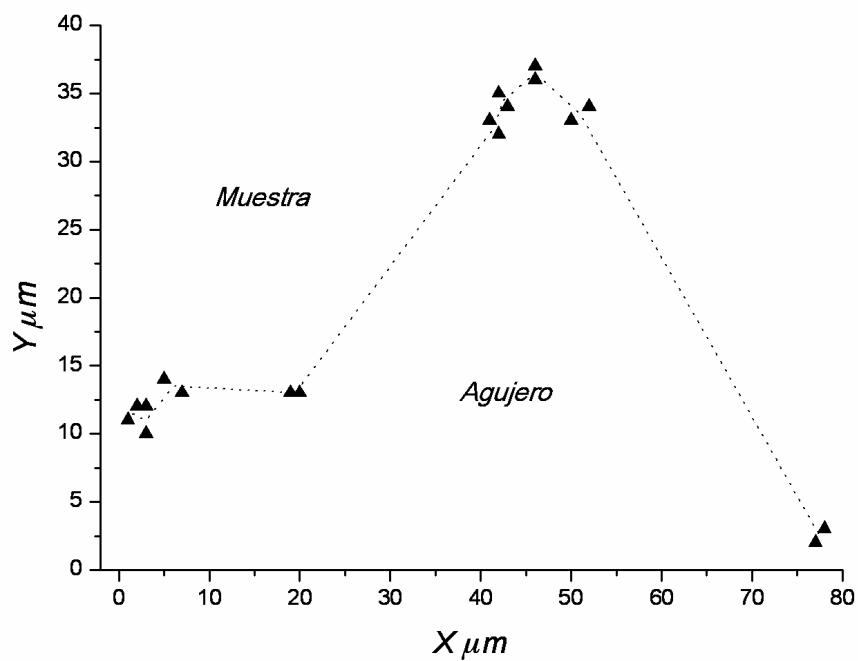


Figura 4.19 .Dispersión de datos en la muestra del centro.

4.5.3 Corrección por absorción.

En la figura 4.20 se muestra el factor de corrección para la intensidad del AlK en función de la intensidad del CuK.

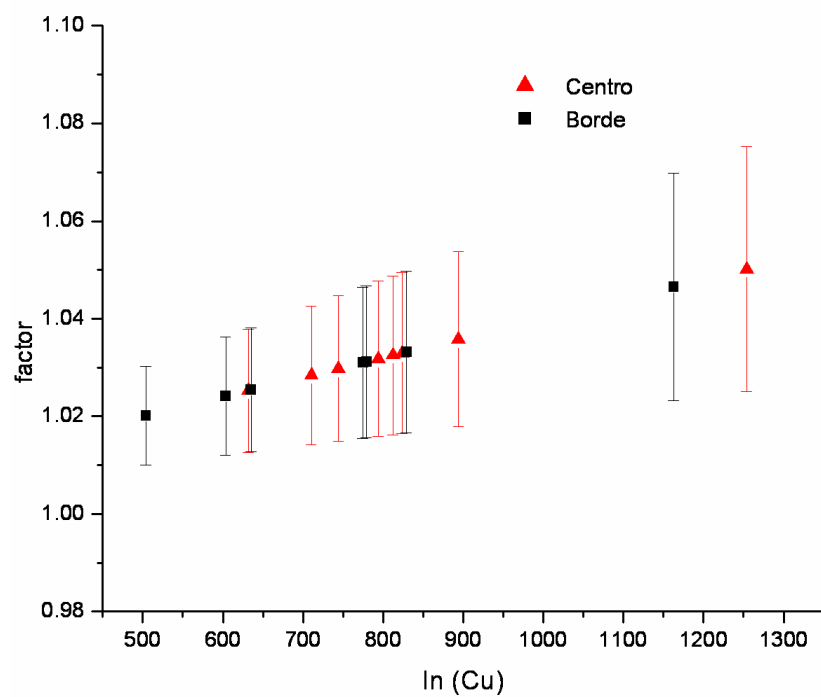


Figura 4.20 Factor de corrección utilizado para la intensidad del AlK.

4.5.4 Composición en el centro y Borde.

Con el equipo ya calibrado se obtuvieron espectros para ambas muestras, las intensidades se procesaron teniendo en cuenta la corrección por absorción y los coeficientes Cliff-Lorimer calculados. Como primer paso a la determinación de la composición se determinaron los parámetros α y β para ambas muestras.

Las razón entre las composiciones del Aluminio y Níquel con respecto al Cobre (α y β) para ambas muestras se muestran en la figura 4.21, es de notar que dentro del error no muestran dependencia con el espesor.

Para el parámetro β podemos observar un valor muy similar dentro del error entre ambas muestras, sin embargo para α hay claramente una diferencia entre las muestras, siendo el centro quien muestra un mayor valor. Estos parámetros ya nos dan una idea de las variaciones de la composición que deberíamos esperar en las muestras.

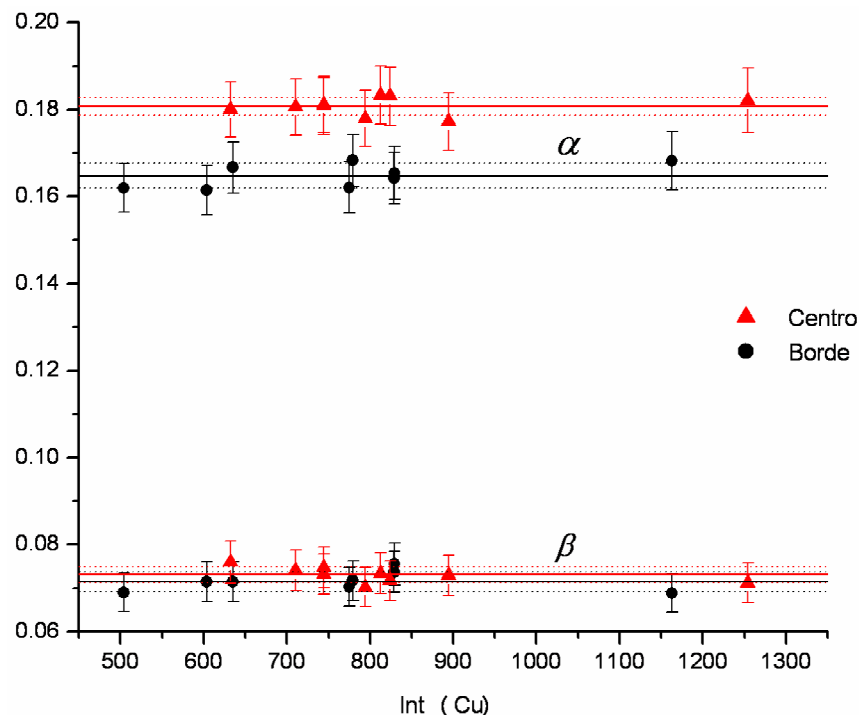


Figura 4.21 Parámetros α y β (calculados en función de la Int(Cu)).

Se determino la composición en Ni para ambas muestras (figura 4.22) con su respectiva incerteza, encontrándose que ambas muestras dentro del error tienen la

misma composición en Ni, y que se corresponde con la composición en Ni del blanco del cual fue crecida esta película.

La composición para níquel $C_{Ni} = 5.8 \pm 0.2 \text{ wt\%}$ en ambas muestras

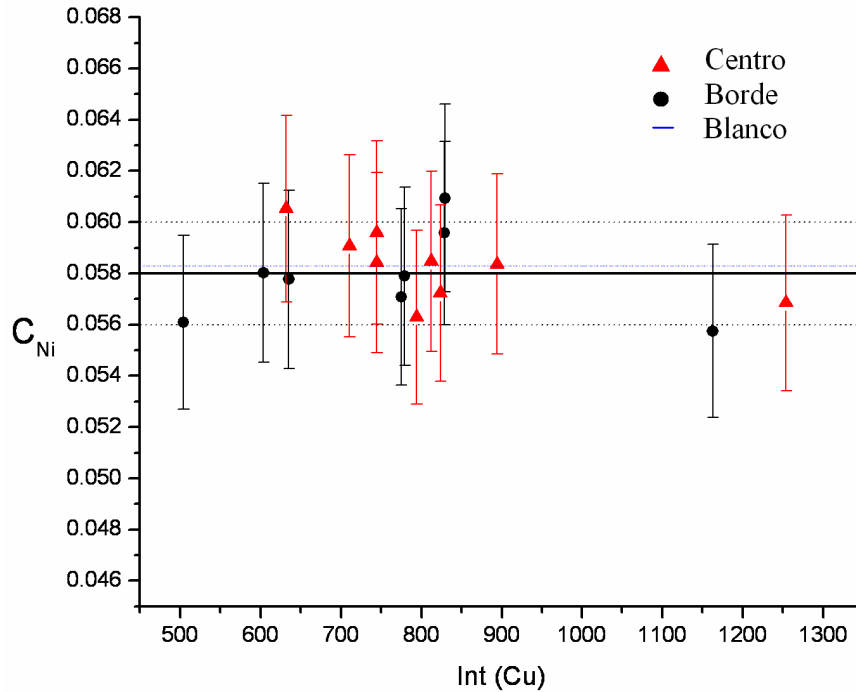


Figura 4.22 Composición de Ni en función de la Int(Cu) para ambas muestras.

Se determino la composición en Al para ambas muestras (figura 4.23) con su respectiva incerteza, la composición en el centro es mayor que en el borde esta diferencia es de aproximadamente un 1% wt.

La composición para aluminio en el centro: $C_{Al} = 14.4 \pm 0.2 \text{ wt\%}$.

La composición para aluminio en el borde: $C_{Al} = 13.3 \pm 0.2 \text{ wt\%}$.

Se determino la composición en Cu para ambas muestras (figura 4.24) con su respectiva incerteza, la composición en el borde es mayor que en el centro esta diferencia es de aproximadamente un 1% en wt.

La composición para cobre en el centro: $C_{Cu} = 79.7 \pm 0.2 \text{ wt\%}$.

La composición para cobre en el borde: $C_{Cu} = 80.9 \pm 0.2 \text{ wt\%}$

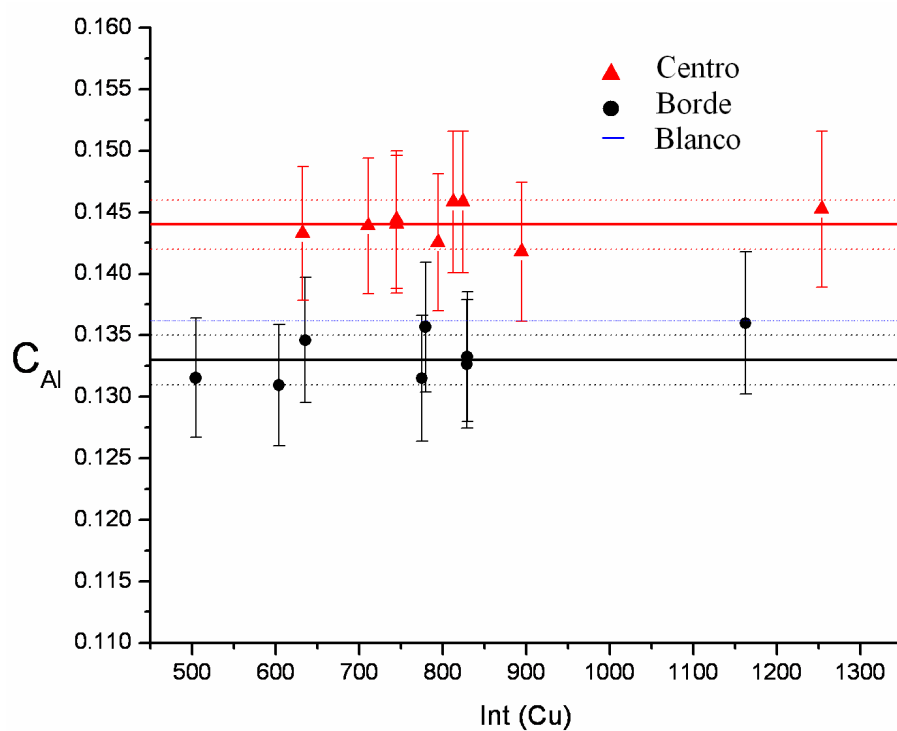


Figura 4.23 Composición de Al en función de la $Int(Cu)$ para ambas muestras.

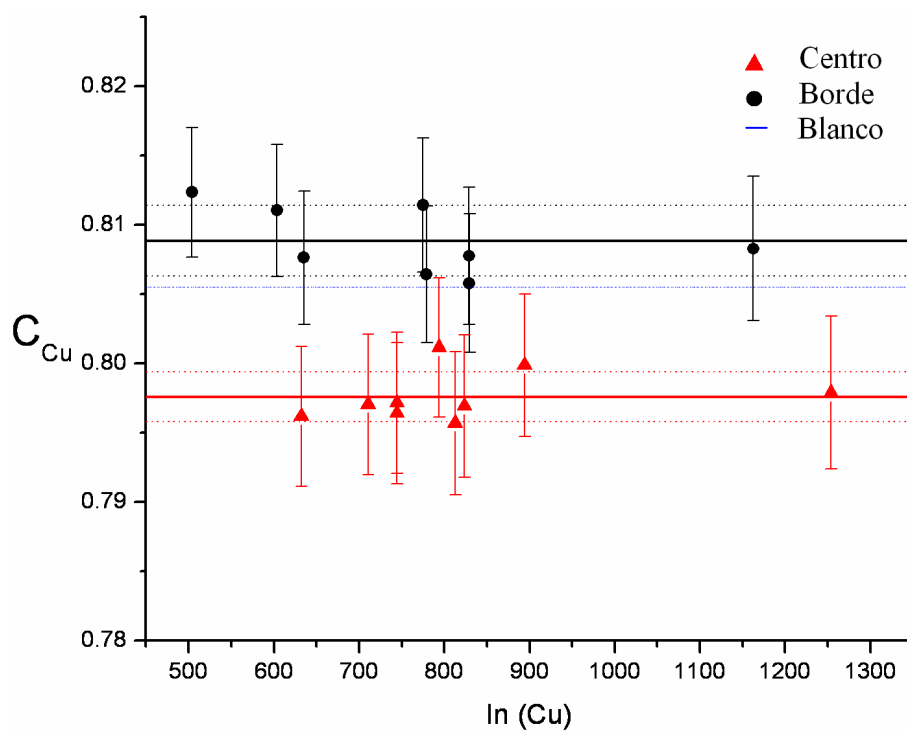


Figura 4.24 Composición de Cu en función de la $Int(Cu)$ para ambas muestras.

4.5.5 Temperatura de Transformación Ms.

Conociéndose la composición en cada una de las muestras se determino la temperatura de transformación Ms, mediante la fórmula 4.5 encontrándose

En el centro de la película una temperatura de transformación:

$$M_s = -120^{\circ}C \pm 40^{\circ}C$$

En el borde de la película una temperatura de transformación:

$$M_s = 60^{\circ}C \pm 40^{\circ}C$$

4.6 Discusión.

4.6.1 Efectos de Absorción.

El efecto de la absorción en el calculo final de la composición se muestra en la tabla 4.4 se puede observar que el níquel no presenta variación con respecto a la corrección por absorción sin embargo la composición de aluminio y cobre presentan variaciones con respecto a esta corrección. De no efectuarse la corrección el análisis mostraría menos aluminio y más cobre que el que nos da considerando la absorción.

Muestra	Efecto Absorción	Cu	Al	Ni
Centro	Con corrección	79.7	14.4	5.8
	Sin corrección	80.1	14.0	5.8
Borde	Con corrección	80.9	13.3	5.8
	Sin Corrección	81.2	13.0	5.8

Tabla 4.4 Efecto de la absorción en el cálculo de la composición.

La corrección afecta el valor final pero no afecta considerablemente a la diferencia entre la composición en el centro y el borde del film.

4.6.2 Causa de la variación de la composición.

La composición en el centro comparada con el borde es mayor en el aluminio y menor en cobre en aproximadamente 1wt% para ambos casos.

Creemos que esta diferencia entre el borde y centro de una película puede deberse a la manera de deposición de cada uno de los elementos en la técnica de Sputtering. En la figura 4.25 se presenta un esquema de una posible distribución angular en la deposición de Cu y Al que podría dar origen a esta inhomogeneidad. Esta distribución angular podría deberse a una baja presión del gas Ar (1Pa) y por ende a distancia d camino libre medio de cada elemento similar a la distancia entre blanco y sustrato.

El gradiente sería 1wt%/1cm que en 100 μ m daría 0.01wt%. Se encontró que en cada muestra, no había variación en composición en distancias de 190 μ m. Como esta diferencia es menor al error no es apreciada en la misma muestra.

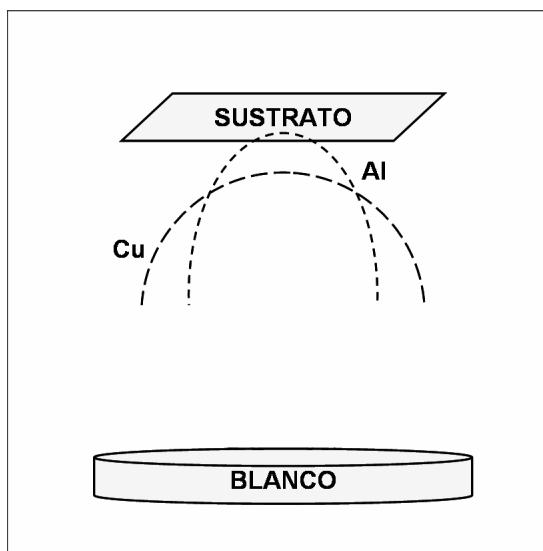


Figura 4.25 Esquema de la deposición del Cu y Al en el sustrato

Se propone que durante la deposición de la película se desplace el sustrato para mejorar la homogeneidad en composición de la muestra, o se aumente la presión de Ar para disminuir el camino libre medio de los iones y homogeneizar la composición del plasma.

Conclusiones

El objetivo del trabajo fue estudiar las propiedades de memoria de forma de películas de Cu-Al-Ni luego de un adecuado tratamiento térmico. Para ello se analizó el efecto memoria luego de diferentes tratamientos y se encontró que los resultados variaban considerablemente incluso en diferentes partes de las mismas películas.

Para saber si el origen de esta no reproducibilidad se debía a la microestructura se realizó un estudio detallado por TEM. Se encontró que luego de los tratamientos térmicos los granos crecen considerablemente y las fases presentes poseen orden de largo alcance. Se reporta la coexistencia de la martensita 2H y la 18R e incluso a veces también la presencia de la fase matriz (fase β). Este resultado podría explicarse por cambio en composición en la película respecto al blanco. La presencia de la fase γ presente en películas del blanco 2 podría deberse a que este blanco posee una composición más cercana a la línea del eutectoide en el diagrama de fase (figura 2.1) y a que la película fue templada sin romper la cápsula resultando más lenta que un templado en forma directa.

Otra característica de la microestructura fue la presencia de una orientación preferencial de los granos, siendo el plano $\{110\}_{\beta}$ paralelo a la superficie, o equivalentemente la dirección $\langle 110 \rangle_{\beta}$ normal a la superficie. Esta textura se forma durante el tratamiento térmico y el plano paralelo a la superficie corresponde al más compacto de la estructura de la fase β (BCC ordenada).

Debido a que la temperatura de transformación es muy sensible a la composición y a que se observaron indicios de inhomogeneidades en la composición, se realizó un estudio de la homogeneidad de la misma antes de los tratamientos térmicos. El resultado

fue que dentro de una misma muestra, en distancias de 200 μm , no se observaron cambios de composición. Sin embargo en muestras obtenidas de una misma película pero a una distancia aproximada de 1 cm se pudo cuantificar una diferencia en composición que produciría un cambio de temperatura de transformación de 180°C.

Esta inhomogeneidad en composición explicaría las variaciones del comportamiento del efecto memoria según la zona de la película donde se lo pruebe. Además explicaría que cuando se observa la transformación, ésta sea extendida en temperatura. Como consecuencia, detectar la transformación por resistividad o DSC se complica debido a que sería una señal débil y extendida.

De este estudio se desprende que para mejorar la calidad de las películas es necesario prestar más atención a la homogeneidad en composición de las mismas desde el proceso de fabricación. Para ello se sugiere modificar los parámetros, de modo hallar los más adecuados, para que la deposición de cada uno de los elementos en la técnica de Sputtering sea más homogénea. Una vez mejorado este punto, que es el de partida, para luego realizar los tratamientos térmicos, se podrá caracterizar más sistemáticamente las propiedades de memoria de forma de las aleaciones de Cu-Al-Ni.

Bibliografía

- [1] K. Otsuka, C. M. Wayman, *Shape Memory Materials*. Cambridge University Press. Cambridge, UK, 1998.
- [2] S. F. López, Tesis Doctoral. Universidad Politecnica de Cataluña, España 2005.
- [3] R. Gastein, Tesis Doctoral. Universidad de Buenos Aires, Argentina, 1995
- [4] R. S. Martínez, Tesis Doctoral. Universitat de les Illes Balears, España 2001
- [5] R. Stalmans. PhD Thesis, Departement Metaalkunde en Toegepaste Materiaalkunde, Katholieke Universiteit, Leuven, Belgica, 1993.
- [6] M. H. Wu, Cu based Shape Memory Alloys. Ed. T.W. Duering; K.N. Melton; D. Stöckel; C.M. Wayman. Butterworth- Heinemann. London. 1990.
- [7] D.P. Dunne, N.F. Kennon. *Metals Forum*, vol. 4, p. 176. 1981.
- [8] K. Otsuka, K. Shimizu. Trans JIM, vol. 15, p. 103, 1974.
- [9] E. Cingolani. Tesis Doctoral. Instituto Balseiro, UNCuyo, Argentina, 1999.
- [10] V. Recarte, R. B. Pérez-Sáez, E. H. Bocanegra, M. L. Nó, and J. San Juan; Masater. Sci. Eng. A273-275, (1999) 380-384.
- [11] A. M. Condó, Tesis de Doctoral, Instituto Balseiro, UNCuyo, Argentina 1997.
- [12] M. Sade. Tesis Doctoral. Instituto Balseiro, UNCuyo, Argentina, 1985.
- [13] J. V. Hummbeeck, Mater. Sci. Eng. A273-275(1999) 134-148.
- [14] K. Otsuka, T. Kakeshita; MRS Bulletin. Mater. Res. Soc. 27(2) (2002) 91-100.
- [15] M. Dolce, M. Cardone; Int. J. of Mechanical Sciences 43(11) (2001) 2631-2677.
- [16] D. Mantovani, Shape Memory Alloys: properties and biomedical applications. JOM. 52(10) (2000) 36-44.
- [17] P. Kurlvitch, et al; Thin Film Shape Memory Alloy Microactuators, Journal of Microelectromechanical systems, vol 5, N° 4, 1996.
- [18] S. Miyasaki, A. Ishida, Mater. Sci. Eng. A273-275(1999) 106-133.
- [19] A. Isalgué, V. Torra, J. L. Seguin, M. Bendahan, J. M. Amigo, V. Esteve-Cano, Masater. Sci. Eng. A273-275 (1999) 717-721.

- [20] T. Matsunaga, S. Kajiware, K. Ogawa, t. Kikuchi, S. Miyasaki, Mater. Sci. Eng. A273-274 (1999) 745-748.
- [21] D. D. Shin, K. P. Mohanchandra, G. P. Carman, Sensors and Actuators, 111 (2004) 166-171.
- [22] J. X. Zhang, M. Sato, A. Ishida, Acta Mater. 54 (2006) 1185-1198.
- [23] X. Wang, Y. Bellouard and J.J. Vlassak, Acta Mater. 53. (2005) 4955-4961.
- [24] V. Martynov, A. D. Jhonson, V. Grupa, J. Phys. IV France, 112 (2003) 845-848.
- [25] M. J. Vestel, D. S. Grummon, R. Gronsky, A. P. Pisano, Acta Mater. 51 (2003) 5309-5318.
- [26] F. Wang, S. Doi, J. Horoiri, H. Yoshida, T. Kuzushima, M. Sasadaira, T. Watanabe, Electrochim Acta, In press.
- [27] C. Y. Chung, V. A. Chernenko, V. V. Khovailo, J. Pons, E. Cesari, T. Takagi, Mater. Sci. Eng. A378(2004) 424-428.
- [28] A. Hakola, O. Heczko, A. Jaakkola, T. Kajava, K. Ullakko, Appl. Surf. Science, 238 (2004) 155-158.
- [29] A.C. Kneissl, K. Kutschej, X. Wu, J. Phys IV France, 112 (2003) 571-574.
- [30] F. C. Lovey, V. Torra, Prog. Mater. Sci. 44 (1999) 189-289.
- [31] F. C. Lovey, A. M. Condó, J. Guimpel, M. C. Yacamán, 2006.
- [32] K.Otsuka, T. Nakamura, K. Shimizu, Trans. Japan Inst. Met., 15, 200 (1974).
- [33]J. Ye, M. Tokonami, K. Otsuka, Metall. Trans. 21A, 2669 (1990)
- [34] G. Petzow y G. Effenberg eds., Ternary Alloys (VCH Publishers, New York), 1992.
- [35] Hillier, J. and Baker, R.F. J. Appl. Phys. 15, 663. (1944).
- [36] Castaing, R. Thesis, University of Paris, ONERA Publications, #55, 1951.
- [37] Cliff, G. and Lorimer, G.W. J. Microsc. 103, 203. 1975.
- [38] D. B. Williams, C. B. Carter; *Transmission Electron Microscopy*, Vol IV, Plenum Press, New York, 1996.

Agradecimientos

Quiero empezar agradeciendo a las instituciones que me brindaron la oportunidad y que hicieron posible el desarrollo de este trabajo: Agencia Nacional de promoción Científica y Tecnológica, Instituto Balseiro, Comisión Nacional de Energía Atómica y Universidad de Cuyo.

A Dra. Adriana Condó, sin quien este trabajo no sería el mismo, por su invaluable apoyo desde un principio, por su paciencia en brindarme sus conocimientos, por su carisma y amistad.

A Francisco Lovey, por sus acertados consejos y sugerencias, por su sinceridad y preocupación.

A los docentes que me brindaron las herramientas necesarias para hacer frente a los desafíos de este trabajo, Carlos González, Alfredo Tolley, Alberto Caneiro, Fabiana Genari, Alejandro Yawny, Adriana Serquis, Miguel y Fernando Prado, Julio Andrade, Javier Dawidowski,.....

A Marcos Sade siempre tan dispuesto a brindarme su ayuda ante cualquier consulta, por sus consejos y por las charlas amenas.

A Eugenia Zelaya, por sacarme de apuros con el TEM.

A Manuel y Felipe, por hacer llevadera la vivencia y convivencia en Bariloche.

A Carlos Gómez Bastidas, Pablo Riquelme, Carlos Talauer y Carlos Cacho Cotaro, por brindarme siempre su ayuda y por hacerme sentir parte de una familia (los miranda).

A los compañeros y amigos de la sala de becarios Victoria, Laura, Hugo German, Jesús, Marita, Karina y en especial a María José, por su compañía en horas de trabajo.

Al “parcero” Mario Zapata por su alegría y amistad.

A Yasumi por su espera y paciencia a lo largo de este tiempo.

Casi al último y no por eso menos importante a mis padres que sin su guía y consejo no hubiera llegado a donde estoy, a mis hermanos por darme ánimos y alegrías a la distancia. A mis tíos y primos por estar siempre atentos a mis logros.

Mis disculpas a todos aquellos que sin ofender olvide mencionar, y mi agradecimiento también.

Y a Dios por la vida para disfrutar de alegrías en momentos como este.